

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

# THÈSE

*présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier  
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques*

## CONTRIBUTION A L'ÉTUDE des Systèmes Zircone-Oxydes des Lanthanides au voisinage de la Fusion

par

**Alain ROUANET**

attaché de recherches au C. N. R. S.

*soutenue le 6 Mai 1970 devant la Commission d'Examen*

Jury : MM. A. POTIER

*Président*

G. TOURNÉ

G. MONTEL

M. FOEX

} *Assesseurs*



UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

DOYEN : P.DUMONTET

ASSESSEURS : Ch.SAUVAGE - M.MAURIN

DOYEN HONORAIRE : P.MATHIAS

PROFESSEURS HONORAIRES :

|            |           |
|------------|-----------|
| R.JACQUES  | J.SOULAS  |
| M.CASTERAS | G.DENISOT |
| E.CARRIERE | J.GRANIER |
| E.TURRIERE | Ch.BOUHET |
| G.CAUQUIL  |           |

SECRETAIRE GENERAL : E.SIAU

PROFESSEURS TITULAIRES :

M. M.MOUSERON....Chimie Organique  
M. J.P.ROIG.....Physique  
M. P.CHATELAIN....Minéralogie et Cristallographie  
Mlle O.TUZET.....Zoologie  
M. G.COUCHE.....Mécanique Supérieure.  
M. J.SALVINIEN... Chimie Physique  
Mlle A.M.VERGNOUX.. Physique  
M. J.AVIAS..... Géologie  
M. P.VIELES..... Chimie  
M. J.RABINOVITCH. Physique (C.S.U.P.)  
M. E.KAHANE..... Chimie Biologique  
M. A.POTIER..... Laboratoire des Acides Minéraux  
M. R.LAFONT..... Physique  
M. R.JACQUIER..... Chimie  
M. J.FALGUEIRETTES.Minéralogie  
M. J.REGNIER..... Chimie  
Mme J.CHARLES..... Mathématiques  
M. P.CAILLON..... Physique  
M. J.ROUZAUD..... Chimie  
M. Ch.SAUVAGE..... Botanique  
M. H.CRISTOL..... Chimie  
Mme G.VERNET..... Biologie Animale

M. J.J.MOREAU.... Mécanique Rationnelle  
M. B.CHARLES..... Mathématiques Pures  
M. J.MOTTE..... Biologie Végétale  
M. R.JOUTY..... Physique  
M. P.DUMONTET.... Physique  
M. R.LEGENDRE.... Zoologie  
M. I.ASSENMACHER. Physiologie Animale  
M. A.CASADEVALL.. Chimie Organique  
M. B.PISTOULET... Physique  
M. Ch.ROUMIEU.... Analyse Supérieure  
M. J.ROBIN..... Physique  
M. L.CECCHI..... Physique  
M. H.ANDRILLAT... Astronomie  
M. M.SAVELLI..... Physique  
M. M.MATTAUER.... Géologie  
M. L.EUZET..... Zoologie  
M. C.DELOUPY..... Physique  
M. L.GRAMBAST.... Botanique  
M. A.BONNET..... Botanique  
M. G.LAMATY..... Chimie  
M. R.MARTY..... Psychophysiologie

PROFESSEURS SANS CHAIRE:

Mme M.L. DE POUQUES..Botanique (C.S.U.P.)  
M. P.MURAOUR.....Géophysique Appliquée  
M. G.TOURNE ..... Chimie  
M. J.REMY..... Géologie  
M. P.DEMANGEON..... Géologie  
Mme S.ROBIN..... Physique  
Mme Ch.DUBOUL-RAZAVET.Géologie (C.S.U.P.)  
M. E.GROUBERT..... Physique  
Mme H.GUASTALLA..... Biologie Physico-Chimique  
M. F.PROUST..... Géologie

Mlle A.BAILLETTE... Mathématiques (C.S.U.P.)  
M. A.BASSOMPIERRE.Physique  
M. M.MAURIN..... Chimie  
M. N.ROBY..... Mathématiques  
Mme N.PARIS..... Physiologie Végétale  
M. J.PARIS..... Zoologie  
M. R.GAUFRES..... Chimie  
M. J.SOULIER..... Chimie (C.S.U.P.)  
M. G.BOUGNOT..... Physique  
M. R.LENEL..... Biologie Animale

PROFESSEURS ASSOCIES :

M. E.AKUTOWICZ.....Mathématiques  
M. A.MICALI.....Mathématiques

M. C.VAGO..... Biologie Animale  
M. K.KOHLER..... Biochimie

MAITRES DE CONFERENCES :

M. P.MOLINO..... Mathématiques  
M. Y.GUITTON..... Physiologie Végétale (C.S.U.P.)  
M. G.BOMBRE..... Physique (C.S.U.P.)  
M. C.PUISEGUER..... Biologie Animale (C.S.U.P.)  
M. P.VIALLET..... Chimie (C.S.U.P.)  
M. J.M.MORETTI..... Chimie  
M. L.THALER..... Géologie  
M. J.LEGRAND..... Physiologie Animale  
M. M.ROUZEYRE..... Physique  
M. P.SABATIER..... Mathématiques  
M. Ch.CASTAING..... Mathématiques  
M. J.D.BAYLE..... Physiologie Animale  
Mme M.HAKIM..... Mathématiques  
M. R.HAKIM..... Mathématiques

M. M.BAUSSET..... Mathématiques (C.S.U.P.)  
M. G.LOUPIAS.....Mathématiques  
M. G.MASCHERPA.....Chimie  
M. C.GOUT..... Physique  
M. R.JONARD..... Botanique  
M. F.LAPSCHER..... Physique  
M. C.COMBES..... Zoologie (C.S.U.P.)  
M. B.BRUN..... Chimie Physique  
M. M.DENIZOT..... Biologie Végétale  
M. L.KAISER ..... Physique (C.S.U.P.)  
M. L.GIRAL..... Chimie  
M. A.COMMEYRAS..... Chimie  
M. M.AMANIEU..... Sciences et Techniques de  
(Hydrobiologie et Maricult)

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE :

M. Y.CORMARY..... Géologie

CHARGES D'ENSEIGNEMENT :

M. M.LEFRANC..... Mathématiques  
M. R.MARTY..... Mathématiques

M. PIATRASANTA..... Chimie (E.N.S.I.)

INSTITUT UNIVERSITAIRE DE TECHNOLOGIE

PROFESSEURS TITULAIRE :

M. R.CORRIU..... Chimie

MAITRES DE CONFERENCES :

M. CANO..... Physique  
M. FILLARD..... Physique  
M. GARCIA..... Métallurgie - Génie Mécanique  
M. J.P.TRILLES..... Biologie

M. G.BORDURE..... Physique  
M. L.LASSABATERE.. Electricité -Electronique  
M. G.LECOY..... Génie Electrique  
M. J.P.TRILLES.... Biologie Appliquée

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE :

M. JOUANNA..... Génie Civil

CHARGE D'ENSEIGNEMENT :

M. ESCOUFIER..... Mathématiques

à Monsieur Marc FOEX

en témoignage de mon respectueux attachement.

à mes parents,

à ma petite famille,

à tous ceux qui me sont chers.



Le présent travail a été effectué au Laboratoire des Ultra-Réfractaires du Centre National de la Recherche Scientifique à Montlouis, puis à Odeillo (Pyrénées Orientales) sous la Direction de Mr. Marc FOEX, Directeur de Recherches au C.N.R.S.. Nous le prions de recevoir l'assurance de nos très vifs remerciements pour la bienveillante attention avec laquelle il a guidé nos travaux.

Ces recherches ont été menées à bien grâce tout d'abord à une bourse de recherches de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, dirigé par Mr. DEBIESSE, et du Département de Physique du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, dirigé par Mr. BAÏSSAS, puis par Mr. ABRAGAM. Qu'ils veuillent bien accepter l'expression de notre déférente reconnaissance. Mr. WINTER, Chef du Service de Physique Appliquée du C.E.N. (Saclay), Mr. RIGATEAU, Directeur du Laboratoire de Magnétohydrodynamique du même centre et Mr. YEROUCHALMI, qui tout particulièrement a suivi ce travail de très près, ont fixé l'orientation de nos recherches en accord avec Mr. FOEX. Nous les prions de bien vouloir accepter nos sincères remerciements.

Nommé attaché de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique en Octobre 1968, nous avons bénéficié de l'aide de cet organisme. Nous sommes particulièrement reconnaissants à Madame ANTHONY, Directeur de Recherches d'avoir accepté le parrainage au C.N.R.S.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Mr. POTIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier qui a bien voulu nous faire l'honneur de Présider le Jury de cette thèse.

Mr. le Professeur TOURNE a assuré le parrainage universitaire de ce travail. C'est avec une bienveillante attention qu'il l'a examiné. Nous lui exprimons nos très sincères remerciements et notre reconnaissance pour le bénéfice de ses judicieux conseils.

Nous remercions vivement Mr. MONTEL, Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse qui a accepté de faire partie du Jury de cette thèse.

Nous sommes reconnaissants à Mr. le Professeur BERTAUT de nous avoir accueilli au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble et de nous avoir permis la réalisation d'études en diffraction neutronique avec le précieux concours de MM. ROULT et BUEVOZ assurés ici de notre amicale sympathie.

Que tous nos camarades de laboratoire qui ont toujours manifesté leur volonté de coopération dans un esprit d'équipe, en particulier Mme COUTURES et J. P. TRAVERSE par leur étroite collaboration, ainsi que Mmes RENARD et CABOT et M. FAURE, par leur aide technique, trouvent ici l'expression de nos sentiments très cordiaux.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41548307\\_0006](https://archive.org/details/IA41548307_0006)

- SOMMAIRE -

|                                                                                                                                                              | <u>Pages</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| - INTRODUCTION                                                                                                                                               | 1            |
| - CHAPITRE I - Historique                                                                                                                                    | 3            |
| - CHAPITRE II - METHODES DE TRAVAIL -                                                                                                                        |              |
| 1 - Préparation des échantillons.                                                                                                                            | 18           |
| 2 - La trempe.                                                                                                                                               | 19           |
| 3 - Dispositif d'analyse thermique.                                                                                                                          | 20           |
| 4 - Diffraction des rayons X à haute température.                                                                                                            | 22           |
| - CHAPITRE III - CARACTERISTIQUES DE HAUTE TEMPERATURE DES<br>SOLUTIONS DE SESQUIOXYDES DE LANTHANIDES DANS LA ZIR-<br>CONE.                                 |              |
| 1 - Réfractairité des zircons alliées aux oxydes de<br>lanthanides.                                                                                          | 25           |
| 2 - Domaine d'homogénéité des solutions cubiques de<br>haute température.                                                                                    | 28           |
| - CHAPITRE IV - DIAGRAMMES DE SOLIDIFICATION ET DIAGRAMMES<br>DE PHASES A HAUTE TEMPERATURE DES SYSTEMES ZIRCON-<br>SESQUIOXYDES DES LANTHANIDES             |              |
| 1 - Le système zircon-oxyde de lanthane.                                                                                                                     | 35           |
| 2 - Le système zircon-oxyde de praséodyme.                                                                                                                   | 47           |
| 3 - Le système zircon-oxyde de néodyme.                                                                                                                      | 54           |
| 4 - Les systèmes $ZrO_2-Sm_2O_3$ ; $ZrO_2-Eu_2O_3$ et $ZrO_2-Gd_2O_3$ .                                                                                      | 59           |
| 5 - Les systèmes $ZrO_2-Tb_2O_3$ ; $ZrO_2-Dy_2O_3$ et $ZrO_2-Ho_2O_3$ .                                                                                      | 67           |
| 6 - Les systèmes $ZrO_2-Er_2O_3$ et $ZrO_2-Y_2O_3$ .                                                                                                         | 73           |
| 7 - Le système zircon-oxyde d'ytterbium.                                                                                                                     | 76           |
| Conclusions des chapitres III et IV.                                                                                                                         | 79           |
| - CHAPITRE V - ETUDE A HAUTE TEMPERATURE ET EN MILIEU OXYDANT<br>DES SYSTEMES FORMES PAR LA ZIRCON AVEC LES OXYDES DE<br>CERIUM, DE PRASEODYME ET DE TERBIUM |              |
| 1 - Le système zircon-oxyde de cérium.                                                                                                                       | 87           |
| 2 - Le système zircon-oxyde de praséodyme.                                                                                                                   | 92           |
| 3 - Le système zircon-oxyde de terbium.                                                                                                                      | 97           |
| Conclusions de la partie V                                                                                                                                   | 100          |
| - CONCLUSION GENERALE.                                                                                                                                       | 104          |
| - BIBLIOGRAPHIE.                                                                                                                                             | 106          |



# INTRODUCTION

L'intérêt porté ces dernières années aux matériaux réfractaires va sans cesse grandissant avec l'évolution des techniques mettant en jeu les hautes températures. Cette évolution est d'ailleurs freinée parfois par la connaissance insuffisante des qualités de tels matériaux soumis à des contraintes thermiques élevées.

L'étude des produits réfractaires à haute température présente aussi un intérêt non moins important sur le plan théorique dans le domaine de la chimie du solide. Dans les conditions opératoires envisagées et plus généralement à l'approche des températures de fusion, les énergies transmises aux particules imposent à celles-ci une grande mobilité dans le réseau cristallin. On assiste alors le plus souvent à la création d'états hautement désordonnés de la matière et à la formation possible de lacunes dans les sites cristallographiques préexistants. Ces phénomènes se traduisent par l'apparition de phases nouvelles avec ou non conservation de la composition d'origine selon que les éléments engagés sont ou ne sont pas stoechiométriques. Naturellement les qualités des matériaux sont étroitement liées à leurs propriétés structurales.

De nombreuses études cristallographiques à vocation haute température ont été déjà réalisées. Beaucoup d'entre elles sont effectuées à la température ordinaire sur des produits préalablement traités à des températures élevées atteignant parfois le point de fusion. Les phases ainsi observées sont parfois hors de l'équilibre thermodynamique et ne donnent pas, dans tous les cas, une image exacte des phénomènes se produisant à haute température.

Le principal objet de notre étude est la mise en oeuvre de méthodes analytiques adaptées à l'examen des matériaux réfractaires in situ, au voisinage et jusqu'à leur température de solidification, et appliquées aux systèmes formés par la zirconie avec les oxydes de lanthanides (y compris l'oxyde d'yttrium).

L'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  est un matériau doué d'une haute réfractarité et d'une stabilité chimique très élevée. Ces qualités en font un des produits de base dans la technologie des réfractaires.

Les oxydes de lanthanides ont des propriétés chimiques et cristallographiques voisines, essentiellement différenciées par le facteur dimensionnel des éléments de la série (contraction lanthanidique). De plus leur stabilité chimique est grande pour la plupart d'entre eux.

Il est donc apparu un double intérêt pratique et théorique dans l'étude systématique envisagée, qui comprend trois parties :

- l'analyse des caractéristiques de haute température des solutions de sesquioxides de lanthanides dans la zirconie. On y aborde en particulier le problème de la stabilisation de la zirconie lié à l'existence ou à la non existence de la variété cubique de cet oxyde.
- la détermination des diagrammes de solidification et des diagrammes de phases, au voisinage de la fusion, des systèmes  $ZrO_2$ - $Ln_2O_3$  dans leur quasi totalité.
- l'étude des systèmes formés par la zirconie avec des oxydes de lanthanides non stoechiométriques dans les conditions de l'expérience : oxydes de cérium, de praséodyme et de terbium. Cette étude est effectuée à pression d'oxygène constante (air). On y définit les températures de solidification, ainsi que la composition et la nature des phases au voisinage de la fusion.

# CHAPITRE I

## - HISTORIQUE -

### 1 - LES PHASES RICHES EN ZIRCONÈ.

L'oxyde de zirconium présente à la température ambiante une structure monoclinique du type fluorine fortement déformée. A 1100°C cette variété cristalline se transforme en une structure quadratique proche de la forme fluorine. La transformation monoclinique-quadratique a été mise en évidence pour la première fois par RUFF et EBERT en 1929, en utilisant une chambre de diffraction X à haute température. Les paramètres de la maille à 1100°C donnés par ces auteurs sont portés sur le tableau suivant :

Paramètres de  $ZrO_2$  monoclinique (en Å)

| a (Å)             | b (Å)             | c (Å)             | $\beta$ | Références |
|-------------------|-------------------|-------------------|---------|------------|
| 5,14 <sub>7</sub> | 5,21 <sub>0</sub> | 5,31 <sub>4</sub> | 80°48'  | (1) et (6) |
| 5,17 <sub>9</sub> | 5,27 <sub>2</sub> | 5,30 <sub>5</sub> | 80°48'  | (2)        |
| 5,21 <sub>5</sub> | 5,26 <sub>6</sub> | 5,38 <sub>0</sub> | 80°32'  | (3) et (4) |
| 5,16 <sub>4</sub> | 5,25 <sub>5</sub> | 5,29 <sub>6</sub> | 80°10'  | (5)        |

Paramètres de  $ZrO_2$  quadratique à 1100°C

| a = b (Å)                           | c (Å)                               | c/a   | Références |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------|------------|
| 5,07 <sub>4</sub>                   | 5,16 <sub>0</sub>                   | 1,017 | (2)        |
| 5,07 <sub>5</sub><br>kx $\pm$ 0,005 | 5,15 <sub>6</sub><br>kx $\pm$ 0,005 | 1,016 | (8)        |

CLARK et REYNOLDS (7) ont obtenu une phase quadratique métastable par décomposition vers 550°C de sels de zirconium tels que  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  ou par cristallisation à la même température de zircone hydratée précipitée à l'état amorphe. A 1100°C le volume de la maille monoclinique est égal à 144 Å<sup>3</sup> environ et celui de la maille quadratique égal à 133 Å<sup>3</sup>. Il en résulte une contraction de l'ordre de 8 % en volume lors de la transformation monoclinique → quadratique qui se traduit par une mauvaise tenue au choc thermique des céramiques à base de zircone. Plus récemment une variété cubique de la zircone a été mise en évidence au-dessus de 2300°C. Les conditions d'existence éventuelle de cette forme allotropique sont examinées et discutées au chapitre III.

Ainsi la plupart des travaux consacrés à la zircone ont surtout eu pour but la mise au point de méthodes permettant de supprimer la transformation monoclinique → quadratique. On connaît bien aujourd'hui l'aptitude de la zircone à dissoudre dans des proportions plus ou moins importantes divers oxydes métalliques, principalement certains oxydes des métaux divalents et trivalents. La dissolution des oxydes précédents dans la zircone est accompagnée par la substitution progressive de cations étrangers aux ions zirconium. La température de la transformation monoclinique → quadratique s'en trouve pour autant abaissée jusqu'à la température limite en-dessous de laquelle la phase quadratique se transforme le plus souvent selon un processus eutectoïde en deux phases de structures monoclinique et cubique. Sous l'effet d'une concentration en oxyde d'addition suffisamment élevée, variable selon la nature de l'oxyde dissout, la solution résultante devient homogène, avec une structure cubique à faces centrées. La zircone est alors stabilisée.

Depuis les premiers travaux de RUFF et EBERT (2) jusqu'à la dernière mise au point de BARKER et LLOYD (9) de nombreux travaux sur la stabilisation de la zircone ont été publiés (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18), (19) et (20). Certains d'entre eux ont traité plus particulièrement de cette stabilisation par les oxydes des lanthanides (8), (21), (22), (23), (25). Les premières règles sur le mécanisme de la stabilisation de la zircone en phase cubique ont été énoncées par RUFF et EBERT (2). Pour ces auteurs un oxyde est susceptible de stabiliser la zircone :

- si le rayon du cation additif est comparable au rayon de l'ion zirconium ( $r(Zr^{4+}) = 0,79 \text{ Å}$ ),
- si l'oxyde possède lui-même une symétrie cubique.

Ces deux propositions ont été partiellement mises en défaut et DIETZEL et TOBER (13) ont, à leur tour, proposé deux lois pour la stabilisation de la zircone par dissolution d'oxydes étrangers ainsi définies :

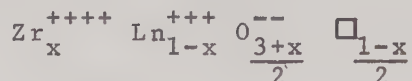
- le rayon ionique de l'élément étranger doit être voisin de celui du zirconium.
- la liaison métal-oxygène dans l'oxyde d'addition doit être plus ionique que la liaison Zr-O dans  $ZrO_2$ . Le cation étranger doit donc être plus électropositif que le zirconium, c'est à dire que son électronégativité dans l'échelle de CORDY et THOMAS (24) doit être inférieure à 1,5.

STÖCKER (8) et LEFEVRE (23) ont montré que ces règles n'étaient pas applicables à tous les cas et qu'elles ne peuvent être considérées comme une loi physique. Pour ces auteurs le facteur dimensionnel est important, mais il apparaît surtout que la condition fondamentale soit l'aptitude de l'oxyde étranger à former des lacunes anioniques dans le réseau cristallin.

Les solutions solides  $ZrO_2-Ln_2O_3$  de structure monoclinique et la transformation monoclinique  $\rightarrow$  cubique de ces produits n'intéressent que le domaine des basses températures (inférieures à  $1100^\circ C$ ). Par contre la formation des solutions solides cubiques à haute température procède comme l'ont montré COLLONGUES et ses collaborateurs (23), (27) et (28) d'une déformation continue de la maille quadratique d'origine. Les auteurs ont examiné au moyen des rayons X, divers échantillons contenant de 2 à 20 mol %  $Ln_2O_3$  après avoir procédé à des traitements thermiques de ces matériaux à différentes températures et jusqu'au-dessus de  $2000^\circ C$ . Il est ainsi apparu qu'au-dessus d'une température limite d'autant plus élevée que le rayon ionique de l'élément lanthanide est plus petit, la structure quadratique des solutions se transforme progressivement en une structure cubique à faces centrées. Au-dessous de la température limite la transformation quadratique  $\rightleftharpoons$  cubique s'opère par l'intermédiaire d'un domaine biphasé  $Q + C_1$  d'autant plus étendu que le rayon de l'ion trivalent est plus grand. Seul le système  $ZrO_2-La_2O_3$  ne présenterait pas la transition continue (23) mais un domaine biphasé  $Q + C_1$  étendu jusqu'au solidus.

La maille élémentaire de la structure cubique du type fluorine contient 4 molécules  $AO_2$ . Chaque atome métallique est entouré par 8 atomes d'oxygène en position cubique, chaque atome d'oxygène est entouré par 4 atomes de métal dans des sites tétraédriques (figu-

-re 1). Dans les solutions solides primaires  $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{LnO}_{1,5}$  les ions lanthanides se substituent aux ions zirconium. Il se forme alors des lacunes dans les sites anioniques qui se répartissent au hasard. La formule générale de l'oxyde mixte est :



PEREZ Y JORBA (29) et COLLONGUES (41) ont montré la très grande aptitude de la maille cubique type fluorine à dissoudre des quantités très importantes d'oxydes de lanthanides. Les domaines d'homogénéité définis à partir de produits trempés sont d'autant plus étendus que l'on s'avance dans la série. Pour l'oxyde d'ytterbium par exemple la solubilité est totale, alors que pour l'oxyde de samarium elle varie entre 50 et 57 mol %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  selon la température.

Dimensions des ions lanthanides (d'après L.H.AHRENS (40)).

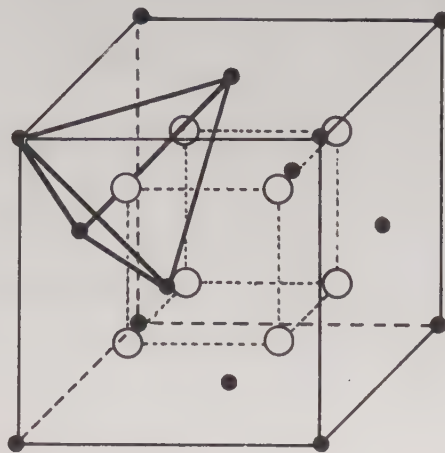
| $\text{La}^{3+}$ | $\text{Ce}^{3+}$ | $\text{Pr}^{3+}$ | $\text{Nd}^{3+}$ | $\text{Sm}^{3+}$ | $\text{Eu}^{3+}$ | $\text{Gd}^{3+}$ | $\text{Tb}^{3+}$ | $\text{Dy}^{3+}$ |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1,14             | 1,07             | 1,06             | 1,04             | 1,00             | 0,98             | 0,97             | 0,93             | 0,92             |
| $\text{Ho}^{3+}$ | $\text{Er}^{3+}$ | $\text{Yb}^{3+}$ | $\text{Y}^{3+}$  | $\text{Zr}^{4+}$ | $\text{Ce}^{4+}$ | $\text{Pr}^{4+}$ | $\text{Tb}^{4+}$ |                  |
| 0,91             | 0,89             | 0,86             | 0,92             | 0,79             | 0,94             | 0,92             | 0,81             |                  |

Les diverses études de la solution solide primaire ont été réalisées à la température ordinaire, sur des échantillons de produits traités thermiquement à différentes températures atteignant parfois la température de fusion. Il n'existe cependant aucun travail effectué in situ, dans le domaine des hautes températures. On ne connaît donc pas le comportement de ces matériaux dans de telles conditions.

## 2 - TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE DES SOLUTIONS SOLIDES PRIMAIRES

Lorsque la concentration en oxyde de lanthanide augmente dans la solution solide primaire le désordre en position des cations  $\text{Zr}^{++++}$  et  $\text{Ln}^{+++}$  marque dans certains cas une tendance à la réorganisation au sein du réseau, entraînant une répartition progressivement plus ordonnée des lacunes anioniques. Pour la composition équicationique

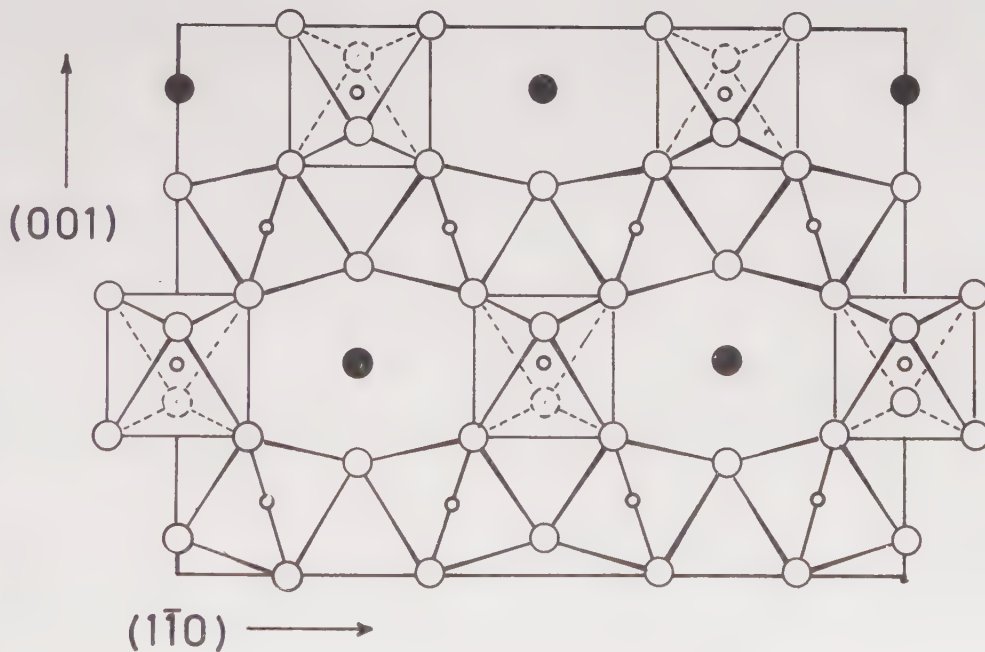
### Structure Fluorine



● cation

○ anion

### Structure Pyrochlore



○ ion tétravalent

● ion trivalent

○ oxygène

FIGURE 1 - Représentation de la maille cubique fluorine. Projection sur le plan (110) de la structure pyrochlore. (JONA, SHIRANE et PEPINSKI).



$2 \text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  l'ordre établi est idéal. Le composé résultant possède alors une structure d'un type bien connu, le pyrochlore de formule générale  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Cette structure possède le groupe spatial  $\text{Fd } 3\text{m-O}_h^7$ . La maille élémentaire dont le paramètre (de l'ordre de 10 Å) est le double de celui de la maille fluorine qui lui donne naissance contient 8 molécules  $\text{Ln}_2^{+++} \text{Zr}_2^{++++} \text{O}_7^{--} \square_1$ . D'après les Tables Internationales de Radiocristallographie (39) la position des atomes serait la suivante:

- 16 ions  $\text{Ln}^{+++}$  en (c):  $(0,0,0)$ ;  $(0,1/4, 1/4)$ ;  $(1/4,0,1/4)$ ;  $(1/4,1/4,0)$
- 16 ions  $\text{Zr}^{++++}$  en (d):  $(1/2,1/2,1/2)$ ;  $(1/2,1/4,1/4)$ ;  $(1/4,1/2,1/4)$ ;  $(1/4,1/4,1/2)$ .
- 48 ions oxygène en (f)
- 8 ions oxygène en (a):  $(1/8,1/8,1/8)$ ;  $(7/8, 7/8,7/8)$ .
- 8 lacunes en (b):  $(3/8, 3/8,3/8)$  ;  $(5/8,5/8,5/8)$ .

La translations à appliquer correspondant au système cubique à faces centrées et aux éléments de symétrie de la structure pour obtenir la position des atomes est la suivante :

$$(0,0,0 ; 0,1/4,1/4 ; 1/4,0,1/4 ; 1/4,1/4,0)$$

Les 48 ions oxygène en position (f) occupent des sites particuliers dépendant d'un paramètre inconnu  $x$ , dont la valeur est proche de  $3/8$ , mais varie pour chaque composé pyrochlore.

On représente sur la figure 1, la projection sur le plan (110) des atomes de la maille élémentaire selon JONA, SHIRANE et PEPINSKI (75).

Les diagrammes de diffraction X des composés du type pyrochlore présentent les interférences relatives aux réflexions des phases  $2h \ 2k \ 2l$ , homologues des plans  $hkl$  de la structure fluorine et en plus un certain nombre de raies de diffraction caractéristiques de la surstructuration du réseau.

Les conditions de réflexion sélective des rayons X sur les différents plans réticulaires sont les suivantes:

- $h$ ,  $k$  et  $l$  sont de même parité (conditions générales pour les structures cubiques à faces centrées).

$-h + k + l = 2n + 1$  ou  $4n$ ; conditions relatives aux familles de plans hkl où interviennent les ions oxygène et

$$h = 2n + 1 = 4n + 2 = 4n$$

$$k = 2n + 1 \text{ ou } = 4n + 2 \text{ ou } = 4n$$

$$l = 2n + 1 = 4n + 2 = 4n$$

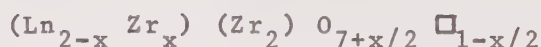
pour les familles de plans où interviennent les cations Zr et Ln.

COLLONGUES et ses collaborateurs (42), (43), (44), (45), (46) et (47) ont étudié d'une façon approfondie le processus du type ordre-désordre de la transformation continue entre les variétés cubiques des types pyrochlore et fluorine, d'où le caractère non stoechiométrique très prononcé des phases en question.

Les conditions d'existence des composés pyrochlore formés par la zirconne avec les sesquioxydes des lanthanides ont été précisées par les mêmes auteurs. Elles dépendent essentiellement du facteur géométrique, lequel on le sait est prépondérant dans la définition et l'évolution des diverses propriétés des phases des systèmes concernés. A la suite de nombreuses observations expérimentales, il ressort que l'existence de la phase pyrochlore  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  n'est possible que lorsque le rapport :

$$R = \frac{r(\text{Ln}^{+++})}{r \text{Zr}^{++++}} \geq 1,2$$

Théoriquement cette relation a été envisagée pour les composés non stoechiométriques du même type et de formule générale:



où  $x$  représente la fraction des ions  $\text{Ln}^{+++}$  remplacés par les ions  $\text{Zr}^{++++}$ . Le rapport  $R$  devient alors :

$$R = \frac{r(\text{Ln}_{2-x}^{+++} \text{Zr}_x^{++++})}{r(\text{Zr}^{++++})}$$

en admettant que :

$$r(\text{Ln}_{2-x}^{+++} \text{Zr}_x^{++++}) = (2-x) r(\text{Ln}^{+++}) + x.r(\text{Zr}^{++++})$$

Lorsque le rapport  $R$  aura atteint la valeur minimum  $R_L = 1,2$ , la valeur limite  $x_L$  de la fraction de cations substitués définira les limites du domaine d'homogénéité de la phase pyro-

chlore. L'expérience a confirmé ces résultats théoriques.

Sous réserve de la validité des relations énoncées ci-dessus, les seuls cas d'existence des zirconates de lanthanides seraient limités aux termes de la série compris entre le lanthane et le gadolinium inclus. Il convient à cet égard de préciser qu'un certain nombre d'auteurs ne partagent pas les points de vue énoncés ci-dessus. En particulier, certains chercheurs russes (48) citent le cas du zirconate d'ytterbium, dont l'existence n'a jamais été confirmée par ailleurs. En dehors de la famille des lanthanides, l'oxyde d'yttrium pourrait former un zirconate (38), (49) et (50), mais actuellement son existence paraît fortement mise en doute.

### 3 - CARACTERISTIQUES DES ZIRCONATES DE LANTHANIDES.

#### - $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -

Dans le diagramme de phase du système  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  proposé pour la première fois par BROWN et DUWEZ (52) le produit de composition  $2 \text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  apparaît sous la forme d'une solution solide cubique à faces centrées du type fluorine. L'examen des produits trempés à  $2000^\circ\text{C}$  révèle la présence de cette solution solide, sur un large domaine des concentrations. L'existence du composé ne sera mise en évidence que quelques mois plus tard par ROTH (38). Toutefois il est à signaler que TROMBE et FOEX (51) avaient précédemment décrit les variations de la résistivité électrique des céramiques à base de zircon et d'oxyde de lanthane, en fonction de la composition. Un maximum très accusé de la résistivité au niveau de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  correspond à la présence du composé défini. Quelques auteurs russes ont étudié le zirconate de lanthane et déterminé certaines caractéristiques pouvant correspondre à des comportements du produit en-dessous de  $1500^\circ\text{C}$  (48), (53), (54) et (55). C'est à COLLONGUES et à ses collaborateurs (46), (56), (57) et (29) que l'on doit la détermination des premières caractéristiques de haute température du zirconate de lanthane. D'après les auteurs, ce dernier présenterait une fusion congruente à  $2180^\circ\text{C}$  (57). Ce composé est non stœchiométrique, mais ne dissout que de faibles quantités de zircon et d'oxyde de lanthane.

#### - $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -

Les recherches liées au zirconate de praséodyme sont peu nombreuses, par suite, en particulier, des difficultés dues à la dissociation thermique de l'oxyde de praséodyme. A la suite des

travaux de ROTH (38) on citera ceux de FAN FUKAN, KUZNETSOV et KELER (58) relatifs à l'existence et à la structure du composé. Il n'existe pas semble-t-il de travaux effectués à haute température.

-  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  -

Le zirconate de néodyme a été souvent associé au zirconate de lanthane, dans les études précédemment signalées. La plupart des travaux de COLLONGUES et de ses collaborateurs, se retrouvent groupés dans la thèse de PEREZ Y JORBA (29). Le zirconate de néodyme présente une fusion non congruente à  $2300^\circ\text{C}$ . Les écarts à la forme stœchiométrique  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  sont extrêmement étendus. Par ailleurs on observe une transformation continue entre la variété cubique pyrochlore et la forme cubique fluorine  $\text{C}_1$  des solutions solides de haute température de l'oxyde de néodyme dans la zircone. Du côté des produits plus riches en oxyde de néodyme on observe également une transformation continue  $\text{P} \rightarrow \text{C}_1$  à très haute température. La transition est discontinue en-dessous de  $2000^\circ\text{C}$ .

-  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  -

Les oxydes de samarium et de gadolinium forment avec la zircone des composés du type pyrochlore qui se dissocient respectivement à  $2400^\circ\text{C}$  et  $1550^\circ\text{C}$  (29) pour donner une solution solide cubique fluorine stable jusqu'à la fusion. Le domaine d'homogénéité des phases pyrochlore épouse la forme d'une cloche. Toutefois les limites exactes des domaines sont difficilement accessibles, compte tenu de la transition continue entre phases ordonnées et désordonnées.

-  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  -

Partant de l'hypothèse de COLLONGUES, à savoir que l'existence du composé pyrochlore  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  n'est possible qu'à la condition que le rapport des rayons ioniques  $r(\text{Ln}^{++})/r(\text{Ln}^{+++})$  soit supérieur à la valeur 1,2, on peut conclure à la non existence du composé  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Effectivement les diagrammes de Debye-Scherrer réalisés par PEREZ Y JORBA (29) ne différencient pas la structure du composé éventuel, d'une solution solide désordonnée  $2\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Cependant, la proximité des numéros atomiques des éléments Zr et Y suppose l'indiscernabilité des deux cations du point de vue cristallographique. Afin de contourner cette difficulté, l'auteur a pensé substituer à l'élément zirconium, l'élément hafnium dont le rayon ionique est très voisin, mais dont le pouvoir diffusant est nettement différent. La non existence du composé  $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  a plaidé en faveur de la non existence du composé  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Ce sont des auteurs russes (49) et

(50) qui en 1962 ont montré l'existence du composé  $Y_2Zr_2O_7$ . Les résultats de l'analyse radiocristallographique témoigneraient d'un ordre plus ou moins prononcé du réseau des cations traduit par des réflexions sélectives de faibles intensités et caractéristiques d'une surstructuration du réseau. Les analyses par pycnométrie et conductivité électrique effectuées par ces auteurs corroborent les résultats précédents par l'observation de deux maxima correspondants aux accroissements de la masse spécifique et de la résistivité au niveau de la composition stoechiométrique  $2 ZrO_2-Y_2O_3$ . Par ailleurs SMITH nie l'existence du composé en question; les diagrammes de diffraction neutronique obtenus à partir d'échantillons de produits traités à  $2100^\circ C$  ne révèlent aucun indice de surstructuration.

A côté de la transformation continue du type ordre-désordre entre les variétés cubiques fluorine et pyrochlore, COLLONGUES et ses collaborateurs (29) ont mis en évidence une transformation du même genre entre les solutions solides formées par la zircone avec l'oxyde d'ytterbium. Cette transition s'opère à des températures inférieures à  $1600^\circ C$ . La solution solide  $ZrO_2-Yb_2O_3$  transforme sa variété cubique fluorine en une structure hexagonale appelée  $H_1$ , semblable à celle que LEFEVRE (23) a pu mettre en évidence dans le système  $ZrO_2-Sc_2O_3$ . La nouvelle phase a un caractère non stoechiométrique très prononcé. Toutefois il n'est pas possible de définir une composition privilégiée de ce produit pouvant correspondre à un composé. L'existence du zirconate d'ytterbium annoncée par KUZNETSOV et KELER (48) pourrait bien être directement liée à celle de la phase  $H_1$  décrite par PEREZ Y JORBA.

#### 4 - LES PHASES RICHES EN SESQUIOXYDES DE LANTHANIDES.

Si, comme nous l'avons vu précédemment, la zircone est un matériau de choix dans l'industrie céramique, ce qui lui a valu tant d'intérêts de la part des chimistes de l'état solide, les applications des matériaux mettant en jeux les oxydes de lanthanides dans tous les domaines de l'industrie moderne, n'ont pris d'extension que beaucoup plus tard. On connaît les premières applications de certains oxydes de lanthanides, l'oxyde de cérium dans le manchon AUER (1885) et l'oxyde d'yttrium dans les filaments de NERNST (1903). A partir de 1920 et jusqu'à ces dernières années, l'utilisation principale de ces oxydes a été leur emploi en verrerie: fabrication de verres transparents aux infra-rouges ( $La_2O_3$ ) ou au contraire absorbants ( $Pr_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  et  $Sm_2O_3$ ), coloration des verres, produits fluorescents et luminescents sous l'action de radiations de courtes longueurs d'onde.

L'importance des oxydes de lanthanides s'est accrue tout récemment dans les domaines de l'industrie électronique, des télécommunications et surtout des industries mettant en oeuvre des températures élevées. Ces matériaux présentent en effet des qualités de réfractarité, de stabilité thermique et d'inertie chimique sous atmosphère neutre ou réductrice, et de résistance à certains métaux fondus. En dehors de ces qualités technologiques, les oxydes de lanthanides sont apparus d'une richesse incomparable pour les études cristallographiques, ce qui a conduit les chimistes et les physico-chimistes de l'état solide à s'y intéresser.

De nos jours les efforts ont porté essentiellement sur la structure des oxydes en question et leurs transformations allotropiques. Les travaux effectués sont très importants pour les composés purs. L'influence de la dissolution d'oxydes étrangers sur les changements de structures, ainsi que l'étude des systèmes formés par les oxydes de lanthanides avec des oxydes de natures diverses ont déjà fait l'objet de quelques recherches, mais il reste de nombreuses études à engager dans cette voie.

#### 4 - 1 - Structures et polymorphisme des sesquioxides de lanthanides.

Les premières études sur le polymorphisme des sesquioxides de lanthanides ont été réalisées en 1925 par GOLDSCHMIDT, ULRICH et BARTH (60). On y découvre les trois variétés bien connues de ces oxydes, A, B et C, respectivement hexagonale, monoclinique et cubique.

La structure hexagonale A appartient au groupe d'espace  $P\bar{3}m1$  (61) et contient une molécule  $Ln_2O_3$  par maille. La répartition des atomes dans la maille est la suivante:

2 atomes de métal en (d)  $1/3 \ 2/3 \ u$  ;  $1/3 \ 2/3 \ \bar{u}$   
1 atome d'oxygène en (a) 000  
2 atomes d'oxygène en (d)  $1/3 \ 2/3 \ v$  ;  $1/3 \ 2/3 \ \bar{v}$

Pour l'oxyde de lanthane par exemple, les valeurs de  $u$  et de  $v$  sont respectivement égales à 0,25 et 0,65 (61).

On représente sur la figure 18 la projection sur un plan de base (00.1) des atomes de la maille élémentaire A. L'ion  $Ln^{+++}$  présente la coordination exceptionnelle de 7. Chaque atome métallique est entouré par 4 ions oxygène à une distance voisine de 2,40 Å et par 3 ions oxygène à une distance de 2,70 Å environ. Six ions oxygène forment un octaèdre, le système est placé sur l'axe d'ordre 3 au-dessus de l'une

des faces de l'octaèdre. Les travaux de KOEHLER et WOLLAN (62) effectués en diffraction neutronique corroborent les résultats de PAULING (61). Une nouvelle détermination de la structure hexagonale A proposée par MULLER-BUSCHBAUM et SCHNERING (63) fait état d'un submicromaclage donnant deux mailles d'orientation différente réparties statistiquement, chacune d'elles demeurant identique au modèle de PAULING.

La liaison Ln-O est ionique d'après PAULING. Tout récemment CARO (64) a émis l'hypothèse d'une liaison de type covalent. Des couches d'atomes d'oxygène alterneraient avec des couches de groupements atomiques de formule  $\text{Ln}_2\text{O}_2^{++}$  pouvant être interprétés comme des ions complexes.

La structure monoclinique B des oxydes de lanthanides a été identifiée par GOLDSCHMIDT et étudiée plus récemment par DOUGLASS et STARITZKY (65), puis par DON CROMER (66) sur des cristaux d'oxyde de samarium. La structure appartient au groupe d'espace  $C 2/m$ . Dans la maille élémentaire sont logés 6 groupements  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . La répartition des atomes peut se définir de la façon suivante :

- les plans réticulaires parallèles à la base (xoy) sont constitués de couches d'atomes d'oxygène qui alternent avec des couches d'atomes métalliques.
- les plans réticulaires parallèles à la base (xoz) sont formés de couches mixtes de composition  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  pour  $y = 0$  et  $y = 1/2$ .
- les cations ont une coordination égale 7 comme dans le cas de la structure hexagonale A. La distance cation-anion est voisine de 2,46 Å pour  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

LEROY-EYRING et HOLMBERG (67) ont montré que les structures hexagonale A et monoclinique B sont très proches l'une de l'autre. On transforme la maille hexagonale en une maille monoclinique semblable à la maille monoclinique B par le changement d'axe.

$$\begin{aligned}\vec{a}' &= \vec{a}_{\text{hex}} - \vec{b}_{\text{hex}} + 2\vec{c}_{\text{hex}} ; \vec{b}' = -\vec{a}_{\text{hex}} - \vec{b}_{\text{hex}} \\ \vec{c}' &= \vec{a}_{\text{hex}} - \vec{b}_{\text{hex}} - \vec{c}_{\text{hex}}\end{aligned}$$

La structure cubique C (on l'appellera ultérieurement  $C_2$  par distinction avec la structure  $C_1$  cubique de type fluorine) est du type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . La maille élémentaire procède de la maille fluorine. Elle contient 16 molécules  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  dont 32 cations, 48 anions et 16 sites inoccupés. Le paramètre de la maille est le double de celui de la maille fluorine

dont elle est issue ; il est de l'ordre de  $10-11 \text{ \AA}$ . ZACHARIASEN (68) et PAULING (69) ont proposé deux interprétations de cette structure pour lesquelles les positions cationiques, anioniques et lacunaires sont identiques. Chaque atome de lanthanide occupe le centre d'un cube dit cube de coordination au sommet duquel sont positionnés les 6 anions plus les deux lacunes anioniques. Ces deux lacunes pourront se trouver soit sur un même axe ternaire du cube de coordination, soit sur la diagonale d'une face du cube.

Le polymorphisme de chaque oxyde de la série des lanthanides a fait l'objet d'une somme très importante de travaux. Les plus récents sont ceux de FOEX et TRAVERSE (70) et (71). On trouvera dans ces deux publications, une bibliographie complète sur la question, ainsi qu'une importante collection relative aux valeurs des paramètres des mailles hexagonales, monoclinique et cubique des sesquioxydes de lanthanides et d'yttrium. Les deux auteurs ont mis en évidence deux nouvelles formes pour les oxydes de la série: - la variété hexagonale H existe pour tous les oxydes à l'exception de l'oxyde de lutécium et probablement de l'oxyde d'ytterbium. D'après les auteurs cette forme cristalline est semblable à la forme classique A, mais présenterait une symétrie plus élevée en même temps que son volume spécifique serait plus grand ; - la variété cubique X n'a été mise en évidence que sur les seuls oxydes des terres cériques, ainsi que sur l'oxyde de gadolinium. Elle n'apparaît qu'au proche voisinage de la fusion. Cette structure admet une seule molécule par maille. Les cations occuperaient les sommets et le centre du cube élémentaire. La symétrie de cette structure serait plus élevée que celle de la structure hexagonale H dont elle est issue.

#### 4 - 2 - Influence de la dissolution d'oxydes étrangers en particulier la zirconne, sur les transformations des sesquioxydes de lanthanides.

Les sesquioxydes de lanthanides peuvent dissoudre une quantité variable de certains oxydes étrangers, en particulier dans leurs variétés hexagonale A, monoclinique B et cubique  $C_2$ . En général la stabilité thermique des trois structures ci-dessus s'en trouve singulièrement altérée et l'on a pu constater l'accroissement ou la diminution de cette stabilité selon la nature de l'oxyde d'addition qui le plus souvent sera l'un des oxydes  $AO$ ,  $A_2O_3$  ou  $AO_2$ .

On citera à titre d'exemple quelques travaux relatifs à l'action de la chaux (type  $AO$ ) sur les variétés monoclinique et cubique (72), (73), (74) et (76). La chaux a un effet stabilisant pour la forme B au dépens de la forme  $C_2$ . Quelques auteurs ont étudié les solutions solides entre oxydes de lanthanides et oxydes de métaux trivalents

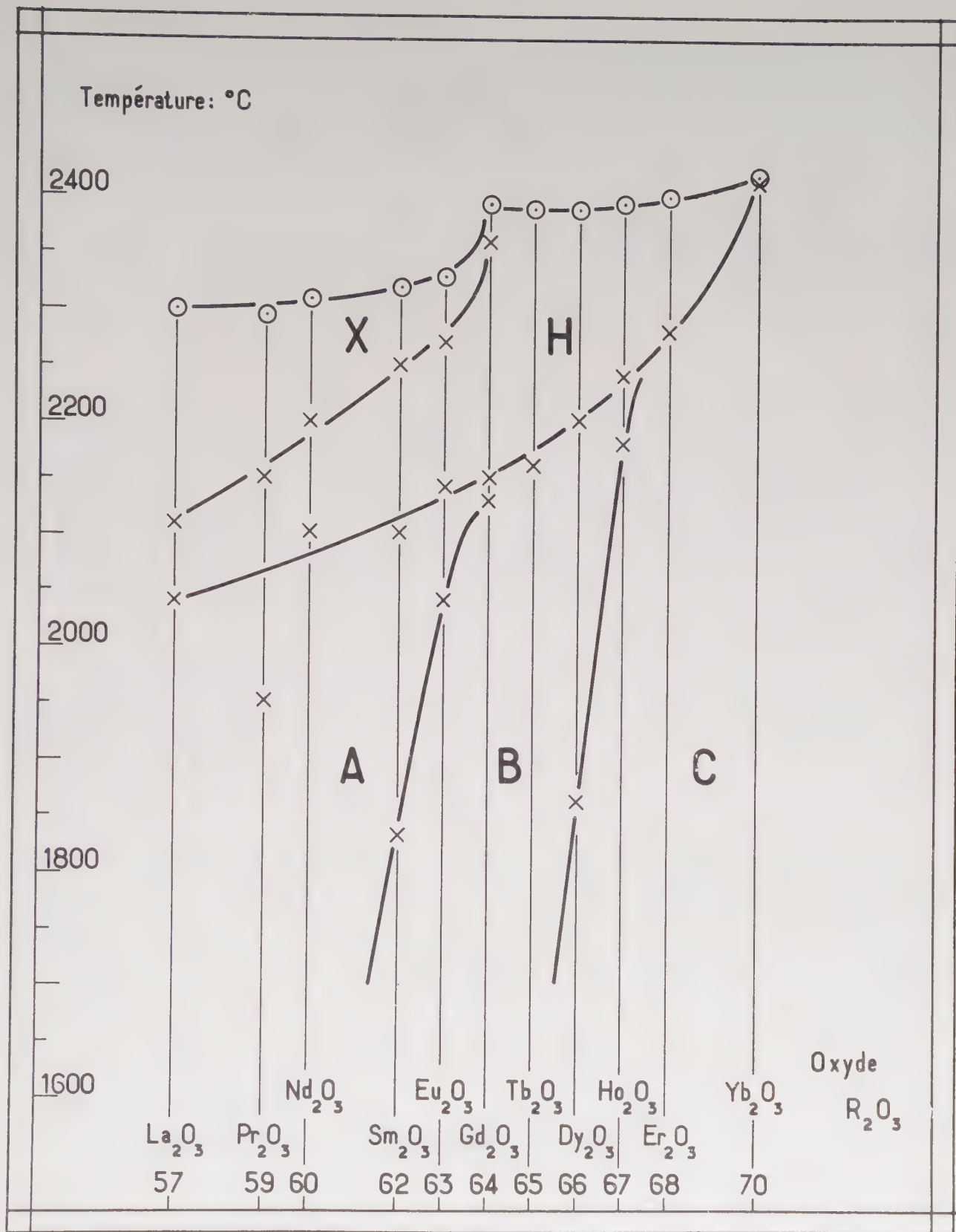


FIGURE 2 - Polymorphisme des sesquioxides de lanthanides.



et tout particulièrement les solutions d'oxydes de lanthanides entre eux (76), (77) et (79). Les effets de stabilisation de la phase monoclinique ou de la phase cubique provoqués par une dissolution d'oxydes étrangers dépendent essentiellement du rapport entre les rayons ioniques des deux cations mis en jeu.

Dans le cadre des études sur l'influence exercée sur le polymorphisme des sesquioxides de lanthanide par la dissolution d'un oxyde de métal tétravalent, la zirconie occupe la place la plus importante.

Les travaux sur la mise en solution de la zirconie dans la variété hexagonale A des premiers oxydes de la série de lanthanides sont peu nombreux. PEREZ Y JORBA (29) attribue aux oxydes de lanthane et de néodyme une importante aptitude à dissoudre la zirconie dans la maille hexagonale, (de l'ordre de 20 à 25 mol %  $ZrO_2$ ). DAVTIAN, GLUSCHKOVA et KELER (80), indiquent que cette dissolution dans le cas de l'oxyde de néodyme serait de l'ordre de quelques molécules pour cent seulement.

L'addition de zirconie dans les oxydes de samarium et de gadolinium entraîne une disparition rapide de la phase monoclinique B homogène et favorise la formation d'une phase hexagonale (cas de  $Sm_2O_3$ ) (29) et (74) ou d'une forme cubique  $C_2$  (cas de  $Gd_2O_3$ ) (74).

Au contraire la variété cubique  $C_2$  de type  $Tl_2O_3$  accroît considérablement la stabilité thermique dans le cas d'une mise en solution de zirconie. Dans le domaine des températures élevées, la phase cubique résultante est extrêmement étendue et rejoint le domaine d'homogénéité de la phase cubique  $C_1$  de type fluorine. PEREZ Y JORBA, QUEYROUX et COLLONGUES (81) ont mis en évidence pour la première fois la transition continue  $C_1 \rightleftharpoons C_2$  entre les deux structures cubiques des solutions solides  $ZrO_2 \cdot Ln_2O_3$  ( $Ln = Gd, Dy, Yb$ ) trempées au-dessus de  $2000^\circ C$ . Le mécanisme de la formation des solutions solides de type  $Tl_2O_3$  repose sur le jeu des substitutions d'ions zirconium aux ions lanthanides avec inclusion progressive de nouveaux ions oxygène venant occuper les sites anioniques vacants.

Au fur et à mesure que le réseau cristallin s'enrichit en cations  $Zr^{4+}$  le désordre global s'accroît. La surstructuration de la maille cubique  $C_2$  se dégrade et l'on voit disparaître peu à peu sur les diagrammes de Debye-Scherrer les raies caractéristiques de la structure  $Tl_2O_3$ . PEREZ Y JORBA a défini pour les systèmes  $ZrO_2-Ln_2O_3$

avec Ln = Gd, Dy et Yb, une limite entre les phases  $C_1$  et  $C_2$ . Cette limite varie entre 50 et 70 mol %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  selon l'oxyde de lanthanide considéré.

Dans le cas du système  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  la transition entre les phases  $C_1$  et  $C_2$  ne serait pas continue. Certains auteurs (90) et (91) ont mis en évidence un domaine biphasé  $C_1 + C_2$  qui pourrait correspondre à l'eutectique du système. Ce dernier n'a toutefois pas été déterminé.

Par ailleurs les solutions cubiques  $C_2$  subissent à plus basse température certaines transformations du type désordre  $\rightarrow$  ordre. PEREZ Y JORBA (29) et LEFEVRE (23) ont défini en particulier deux nouvelles structures hexagonales, appelées phases  $H_2$  et  $H_3$ , directement issues de la phase  $C_2$ . L'existence de ces phases hexagonales est directement liée aux conditions géométriques des éléments mis en jeu. Elles n'ont été observées que dans les seuls systèmes  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = Gd, Dy, Yb) où le rapport des rayons ioniques  $r(\text{Ln}^{+++})/r(\text{Zr}^{++++})$  est inférieur à 1,22.

## 5 - REFRACTAIRITE DES OXYDES.

De nombreux auteurs (30) à (37) ont étudié le point de fusion de la zircone. Les valeurs les plus récentes le situent entre 2690°C (36) et 2710°C  $\pm$  15°C (37). Les travaux de FOEX (115) sont en bon accord avec ces derniers.

Les points de fusion des sesquioxides de lanthanides ont donné lieu à plusieurs travaux. Une bibliographie d'ensemble a été donnée par FOEX (120). Cet auteur a d'ailleurs déterminé les températures de solidification de la série des oxydes de lanthanides. Elles se situent entre 2300°C et 2400°C à l'exception des oxydes d'ytterbium et d'yttrium dont les points de solidification sont légèrement plus élevés.

Les réfractairités des oxydes mixtes  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  étaient jusqu'ici pratiquement inconnues. Les premiers travaux dûs à WARTENBERG et ECKHARDT (92), concernent les diagrammes de solidification des systèmes  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ . On observe dans  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  l'existence d'un minimum de réfractairité très accusé (2100°C) pour la composition 40 mol %  $\text{ZrO}_2$ -60 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Depuis lors (1937) aucune étude systématique n'a été entreprise.

On peut noter par ailleurs la détermi-

nation de la température de fusion du zirconate de lanthane,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  par COLLONGUES et ses collaborateurs (93), ainsi que l'existence d'un eutectique dans les systèmes  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  pour une teneur en oxyde de lanthanide voisine de 65-70 mol %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Les températures eutectiques sont environ  $1900^\circ\text{C}$  ( $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ) et  $2100^\circ\text{C}$  ( $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ) (29).

## CHAPITRE II

### METHODES DE TRAVAIL

#### 1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

La préparation des composés ou des solutions solides formés entre oxydes réfractaires s'effectue le plus souvent selon les méthodes suivantes :

- la coprécipitation à l'état amorphe d'une solution aqueuse des sels des deux composants suivie d'une cristallisation par chauffage à 500-700°C.
- la décomposition thermique d'un mélange de sels ou de sels mixtes (nitrates, oxalates, etc...)
- le frittage des mélanges d'oxydes pulvérulents obtenu par calcinations successives aux températures élevées (2000°C) et pressage des échantillons sous fortes pressions.
- la cofusion des oxydes de base que l'on utilise plus spécialement au laboratoire.

La préparation des oxydes mixtes par la méthode de coprécipitation a été longuement décrite par STOCKER et COLLONGUES (8), (16) et (111). Elle présente des avantages :

- l'accroissement notable de la vitesse de formation des produits réfractaires.
- l'obtention de phases métastables, pouvant conserver à la température ordinaire la structure de haute température (la variété quadratique de la zirconne est ainsi obtenue).

La méthode demeure cependant délicate et nécessite beaucoup de soins pour atteindre une bonne homogénéité du produit recherché. On peut craindre par ailleurs que la présence éventuelle des phases métastables soit une cause d'erreur dans la définition des domaines de stabilité des différentes phases.

La technique du frittage fait appel à des moyens de chauffage permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 2000°C. La préparation est souvent longue et nécessite des opérations successives de broyage, pressage et chauffage. On peut également fritter le pro-

duit par pression à haute température. La mise en solution des oxydes en présence peut n'être que partielle ; dès lors on court le risque d'aboutir à des résultats analytiques erronés.

La préparation des échantillons par co-fusion des mélanges d'oxydes en poudre se prête particulièrement bien à l'étude des systèmes à haute température. Pour ce faire, les mélanges de produits sont fondus dans l'air au foyer d'un four solaire d'axe vertical d'une puissance thermique de 2 kW. De petites quantités de produit (de l'ordre du gramme) sont disposées sur une platine en métal réfrigéré au moyen d'un courant d'eau. La partie du produit fondu n'est pas au contact direct avec le support métallique, une mince pellicule de produit en poudre jouant le rôle d'écran thermique entre le produit fondu et la partie réfrigérée. De ce fait toute contamination du produit traité est écartée. Au cours du chauffage les échantillons sont portés à une température légèrement supérieure à celle du point de fusion. Le mélange liquide est rendu homogène par une migration rapide des particules. L'équilibre est obtenu dans des temps très courts, ce qui limite souvent les temps d'exposition au rayonnement à quelques secondes seulement. Dans ces conditions la volatilisation préférentielle de l'un des oxydes n'introduit qu'une variation négligeable de la composition du produit initial.

Les avantages de la méthode sont les suivants :

- vitesse de réaction élevée des oxydes à l'état liquide.
- non contamination des échantillons par des agents extérieurs.
- solubilité maximum entre oxydes.
- élimination d'impuretés volatiles.
- homogénéité des produits obtenus.

## 2 - LA TREMPE

Les produits traités à haute température, jusqu'au point de fusion subissent dans tous les cas une trempe, soit à l'air, réalisée par occultation rapide du rayonnement, soit à l'eau. Dans ce dernier cas le globule de produit fondu est noyé dans une importante masse d'eau apportée directement au foyer du four. Les effets de caléfaction étant ainsi très limités, la trempe ainsi réalisée est extrêmement efficace.

De nombreux auteurs ont étudié les diagrammes de phases en procédant à l'examen, à la température ordinaire, d'échantillons trempés à des niveaux de températures divers, et généralement

dans le sens des températures ascendantes. Cette méthode d'analyse est intéressante dans la mesure où l'observation faite à la température ordinaire permet de connaître la nature des phases en équilibre dans les domaines de températures élevées. Il y a toutefois un risque à n'utiliser que le seul examen des produits trempés et ce pour diverses raisons:

- certaines phases ne peuvent être trempées même au prix d'une trempe très énergique.
- les produits trempés sont la plupart des fois, en état hors équilibre. Si la phase de haute température présente un domaine d'homogénéité très étendu et si par ailleurs la structure cristalline de cette phase est susceptible d'être trempée, le retour rapide à la température ordinaire permettra de conserver la phase dans sa forme d'origine. Cependant il n'en est pas toujours ainsi. Tout différent est le cas par exemple, d'une phase homogène de haute température qui se transforme rapidement selon un processus eutectoïde ; le produit trempé peut alors être constitué partiellement de la phase d'origine, mais également des deux phases de l'eutectoïde.

Compte-tenu de ces difficultés il apparaît que l'examen des produits trempés donnera un maximum d'informations utiles lorsqu'on pourra les interpréter à la lumière des résultats obtenus lors de l'observation in situ des différents phénomènes de haute température.

Nous avons travaillé systématiquement dans ce sens grâce à l'analyse thermique et à la diffraction des rayons X à haute température.

### 3 - DISPOSITIF D'ANALYSE THERMIQUE.

Le dispositif d'analyse thermique utilisé a été mis au point au laboratoire des Ultra-Réfractaires. L'appareillage et la méthode opératoire ont été largement décrits par FOEX (113), (114) et (115). Le procédé comporte l'emploi d'un four solaire à axe horizontal de 2 kW permettant de traiter les produits dans l'air ambiant. On utilise une capacité métallique cylindrique en mouvement de rotation autour de son axe et percée d'un orifice axial de faible dimension ( $\emptyset = 11$  mm) situé au foyer d'un four (figure 3).

Au cours des expériences le produit traité à l'intérieur de la capacité est partiellement fondu et la masse en fusion se cavite sous l'effet de la centrifugation. Les dimensions du creuset ainsi formé dépendent de la réfractarité du produit, de la vitesse de

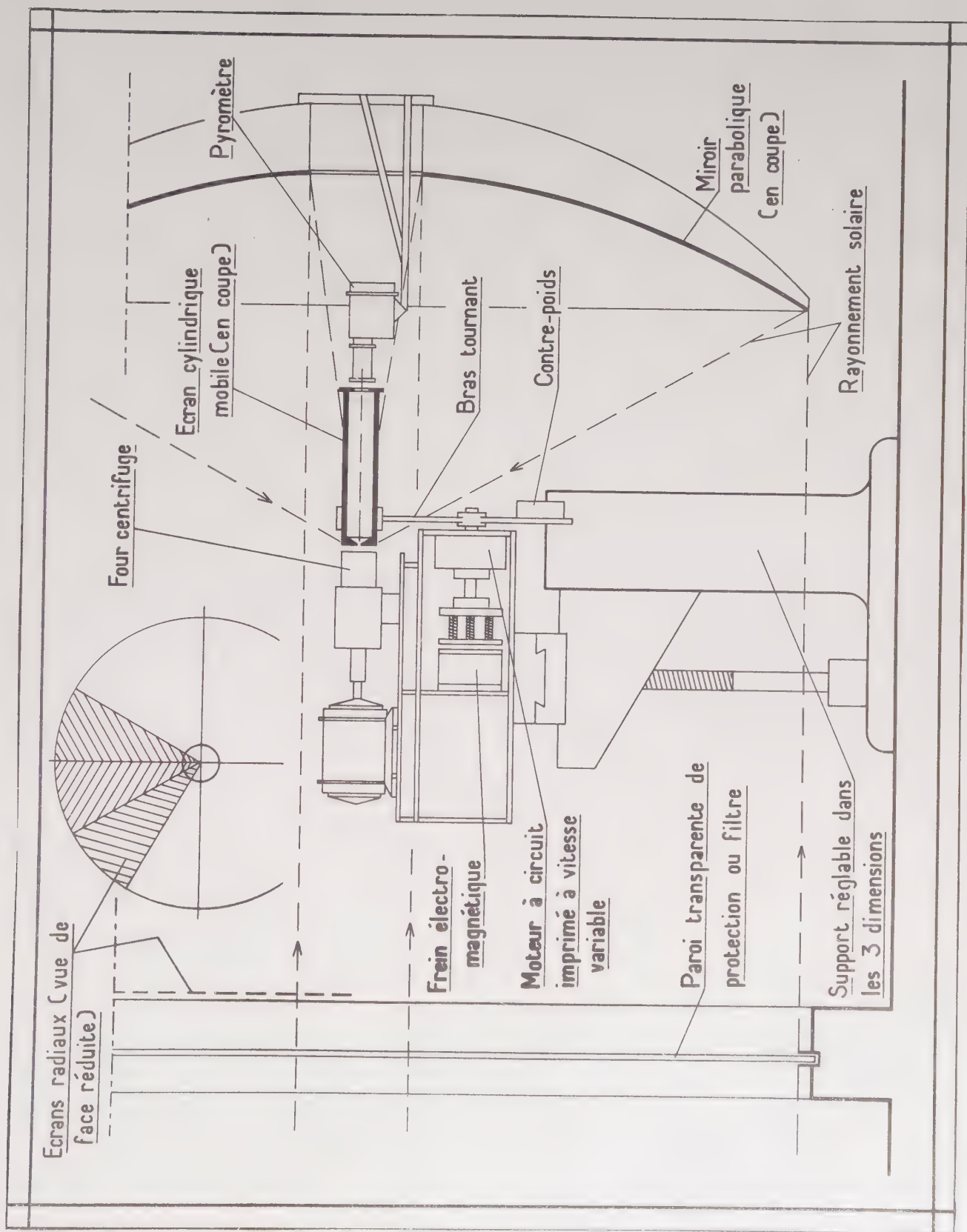


FIGURE 3 - Dispositif d'analyse thermique, comportant l'emploi d'un four solaire de 2 kW.



rotation du four centrifuge et du temps d'exposition au rayonnement.

On réalise dans tous les cas une cavité dont la profondeur relative par rapport au diamètre de l'orifice d'entrée est assez importante. Ce creuset constitue un piège à rayonnement ; ainsi les mesures pyrométriques peuvent s'effectuer dans des conditions proches de celles du corps noir. Par ailleurs et avant même de procéder à la détermination des températures, on peut homogénéiser la température du produit en opérant un brassage de la masse fondue obtenu par une réduction de la vitesse de rotation de la capacité.

Dans les conditions ainsi précisées et dès l'instant où le rayonnement se trouve occulté par un écran, on peut mesurer la température du fond de la cavité, au cours du refroidissement du produit. Pour ce faire on utilise un pyromètre à cellule de césium de très faible inertie, relié à un enregistreur à réponse rapide (1/50 seconde au minimum). Les valeurs indiquées directement par le pyromètre sont proportionnelles aux valeurs absolues de l'énergie rayonnée au foyer. C'est ce qui résulte des opérations d'étalonnage effectuées selon un processus largement décrit par FOEX (113), (114) et (115).

La position du pyromètre par rapport au four centrifuge étant bien définie et le diamètre de l'orifice de visée toujours le même dans une série d'essais, les mesures effectuées en lumière monochromatique peuvent se comparer entre elles, car on connaît les rapports d'énergie rayonnée correspondants. L'utilisation comme référence du point de solidification de l'alumine ou de celui de la zircone, permet par comparaison de déterminer les températures concernant chaque mesure.

Si l'on suppose acquises, pour les produits servant d'étalon secondaire, les conditions suivantes:

- pureté chimique
- haute stabilité thermique
- faible tension de vapeur
- phénomènes de surfusion très faibles

on peut estimer à  $\pm 0,5$  pour cent la précision des résultats obtenus pour des échantillons dont la volatilisation n'est pas trop élevée (ce qui est le cas pour les oxydes des lanthanides à l'exception des premiers termes de la série) et dont la cavitation est suffisamment aisée pour atteindre les conditions opératoires proches de celles du corps noir.

Au total les caractéristiques principales de cette méthode sont les suivantes:

- aptitude au travail en milieu oxydant et à très haute température.
- non contamination du produit traité par des agents extérieurs
- réalisation d'un corps noir approché.

#### 4 - DIFFRACTION DES RAYONS X A HAUTE TEMPERATURE.

L'examen des produits en poudre par la diffraction des rayons X (méthode de Debye Scherrer) a pu être effectué depuis la température ambiante jusqu'à la température maximum de 2500°C, supérieure dans beaucoup de cas à la température de fusion du produit analysé.

On a utilisé une chambre de diffraction "haute température" NORELCO, associée au goniomètre vertical d'un diffractomètre PHILIPS, équipé par ailleurs d'un compteur proportionnel et d'un discriminateur. Selon la nature du produit traité on s'est servi du rayonnement  $K\alpha$  émis par des tubes scellés à anticathode de cuivre (pour les éléments du début et de la fin de la série des lanthanides) et de fer (pour les éléments Sm, Gd et Tb).

La chambre "haute température" est très voisine de celle décrite par INTRATER et HURWITT (116). La capacité cylindrique qui la constitue est positionnée de manière à coïncider axialement avec le goniomètre. Elle est reliée à une pompe à vide. On opère le plus souvent en atmosphère neutre ou réductrice. Le porte-échantillon est constitué d'un ruban de métal suffisamment réfractaire pour résister aux températures élevées et assez malléable pour subir la mise en forme selon le même modèle proposé par INTRATER et HURWITT, ou bien être plié en forme d'étrier. Les extrémités du ruban sont fixées aux mâchoires d'un dispositif solidaire du reste de la chambre. Au cours des essais le plan de réflexion du porte-échantillon est amené dans une position voisine de la tangente au cercle de focalisation par l'effet conjugué de deux réglages :

- réglage en hauteur au moyen d'un dispositif mécanique.
- réglage en direction par rotation de la chambre autour de son axe.

Les échantillons de produits examinés sont finement broyés et dilués dans l'acétone, puis déposés sur le ruban métallique à l'aide d'un pinceau. Cette façon de procéder permet d'obtenir de très minces pellicules homogènes de poudre. On attache beaucoup de soins à cette opération qui conditionne la bonne tenue du produit sur le porte-échantillon pendant toute la durée de l'essai.

L'élévation en température du porte-échantillon et du produit à son contact, s'effectue par le passage d'un courant alternatif de basse tension (tension maximum 10 V, intensité maximum 200 A) obtenu à la sortie d'un transformateur dont la tension primaire réglée est contrôlée par un autotransformateur. Une circulation d'eau protège les amenées de courant au niveau des mâchoires qui supportent le ruban chauffant.

Le dispositif ainsi décrit permet de travailler à température sensiblement constante au cours d'un examen complet nécessaire à l'établissement d'un diagramme de Debye Scherrer. La très faible inertie thermique du four assure par ailleurs des montées en température extrêmement rapides, ainsi que des effets de trempe très énergiques par simple coupure du courant électrique.

Le tungstène, le tantale, le rhénium et l'irridium ont des points de fusion suffisamment élevés pour être utilisés comme éléments chauffants dans notre dispositif. Leurs caractéristiques sont toutefois très différentes et d'après les observations faites par FOEX et TRAVERSE (70) et (71), au sujet des études sur le polymorphisme des sesquioxides des lanthanides, le tantale réagit avec l'oxyde qu'il supporte.

Nous avons utilisé le rhénium d'une manière systématique. Ce dernier présente en effet de nombreux avantages et particulièrement l'inertie chimique vis à vis des matériaux en contact, la réfractairité (point de fusion : 3150°C), la malléabilité. Le rhénium ne tolère pas le traitement sous atmosphère oxydante ; on utilise dans ce dernier cas le ruban d'irridium que l'on peut chauffer jusqu'à 2200°C sous une atmosphère légèrement oxydante. L'irridium a toutefois été moins utilisé dans cette étude compte tenu de son prix de revient élevé et de son défaut de malléabilité. Des essais réalisés sur un même échantillon ont montré que d'une manière générale et à l'exception de quelques cas isolés dont il sera question ultérieurement, la nature du ruban chauffant et de l'atmosphère n'a pas d'influence notable sur les résultats obtenus.

La mesure des températures est effectuée au moyen d'un pyromètre à disparition de filament ( $\lambda = 0,65 \mu$ ). On vise la surface plane de l'échantillon porté à haute température au travers d'un hublot situé sur la face avant de la chambre. La conversion de la température de brillance observée en température réelle suppose la connaissance du facteur d'émission pour la longueur d'onde utilisée. Ce facteur dépend essenti-

ellement de la température, de la composition et de la granulométrie du produit. Il y a là un problème majeur dont la solution n'est actuellement pas donnée. Compte-tenu des informations diverses sur ce sujet (70), (114) et des recoupements effectués avec les données de l'analyse thermique (températures de fusion, transformations de phases au voisinage de la fusion) on a pris comme valeur du facteur d'émission:

- $\epsilon = 0,5$  dans la majorité des cas.
- $\epsilon = 0,6$  dans les cas particuliers suivants : les solutions solides  $x \text{ZrO}_2 \cdot (1-x) \text{Ln}_2\text{O}_3$  avec  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}$  pour  $x \leq 0,50$

Le temps d'observation d'un échantillon dépend essentiellement de la stabilité thermique du produit. Aux températures inférieures à  $2000^\circ\text{C}$  la composition du matériau varie généralement assez peu pour être négligeable. Dans ces conditions on peut réaliser des diagrammes de diffraction sur un domaine angulaire étendu, avec une vitesse de défilement goniométrique de 1 ou  $2^\circ/\text{mn}$  ( $2\theta$ ). Au-dessus de  $2000^\circ\text{C}$  on est souvent amené, selon la nature du produit, à effectuer des diagrammes fractionnés. Dans les cas les plus défavorables, la vitesse de défilement est  $4^\circ/\text{mn}$  ( $2\theta$ ). Chaque diagramme de haute température est encadré par deux diagrammes à la température ordinaire servant de référence.

La méthode d'analyse radiocristallographique à haute température est très bien adaptée au genre de recherches entreprises. Compte-tenu des imperfections du dispositif (impossibilité de réaliser le corps noir, effets de distorsion de l'échantillon...) les mesures effectuées n'ont pas un caractère absolu. Cependant chacun des résultats a une valeur relative par rapport à l'ensemble des données. Ainsi peut-on prétendre à l'établissement d'un diagramme de phases complet avec une bonne précision si l'on se rapporte aux bases de référence du système (températures de fusion, paliers eutectiques et eutectoïdes, températures de transformation des oxydes purs).

## 5 - AUTRES METHODES.

La résolution de certains problèmes particuliers nous a conduit à utiliser des méthodes analytiques ne faisant pas appel aux techniques de haute température :

- l'analyse gravimétrique
- la diffraction neutronique
- la spectroscopie d'absorption dans le visible et l'ultra-violet.

## CHAPITRE III

### CARACTERISTIQUES DE HAUTE TEMPERATURE DES SOLUTIONS DE SESQUIOXYDES DE LANTHANIDES DANS LA ZIRCON

La formation des solutions de sesquioxydes de lanthanides dans la zircon procède de la substitution progressive d'éléments trivalents  $\text{Ln}^{+++}$  aux ions zirconium dans la structure de la zircon, entraînant la création d'un réseau de lacunes anioniques statistiquement réparties dans la maille cristalline. Sur le plan théorique, ces phases jouent un rôle important dans les différentes transformations du type ordre-désordre qui apparaissent dans les systèmes étudiés. Sur le plan technologique ces phases constituent d'excellents réfractaires dont le domaine de stabilité s'étend jusqu'au point de fusion. Très nombreux sont les travaux réalisés à température moyenne ou à température ordinaire sur des matériaux trempés. Il en existe cependant très peu effectués systématiquement in situ, aux très hautes températures et jusqu'à la fusion. On a tenté ici d'examiner le comportement de ces réfractaires dans de telles conditions.

#### 1 - REFRACTAIRITE DES ZIRCONES ALLIEES AUX OXYDES DE LANTHANIDES.

L'examen par l'analyse thermique des produits de diverses compositions conduit à l'établissement des diagrammes de solidification dans le domaine des concentrations en oxyde d'addition correspondant à la stabilisation de la zircon en phase cubique.

On met en évidence l'influence caractéristique de la dimension de l'ion lanthanide sur la variation de la réfractairité d'un système à l'autre.

#### 1 - 1 - Cas des systèmes zircon-oxydes des terres cériques

L'addition des oxydes des terres cériques ( $\text{Ln} = \text{La}$  jusqu'à  $\text{Sm}$ ) abaisse la réfractairité des solutions. Pour chacun des systèmes les températures de solidification diminuent progressivement lorsque la teneur en sesquioxyde s'accroît. On constate également que pour des produits contenant la même quantité de zircon la réfractairité sera d'autant plus élevée que le numéro atomique de l'élément lanthanide sera plus grand (tableau I).

### 1 - 2 - Cas du système zircon-e-oxyde de gadolinium.

Dans ce cas particulier, il semble que l'addition de petites quantités d'oxyde de gadolinium ne modifie pratiquement pas la température de solidification depuis la zircon-e jusqu'à la solution 90 mol %  $ZrO_2$ -10 mol %  $Gd_2O_3$ . Au delà de cette composition, la réfractairité du produit décroît régulièrement (figure 4).

TABLEAU I - Températures de solidification (T°C) des solutions d'oxydes de terres cériques dans la zircon-e

| Mol % $Ln_2O_3$      | 2,5   | 5     | 7,5   | 10    | 12,5  | 15    | 20    | 24    | 25    | 27                  | 30    |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------|-------|
| $ZrO_2-La_2O_3$      | 2680° | 2615° | 2550° | 2465° | 2400° | 2340° | 2270° | 2245° |       | 2225°<br>eutéctique |       |
| $ZrO_2-Pr_2O_3^{**}$ |       | 2625° |       | 2550° |       | 2500° | 2440° |       | 2400° |                     | 2870° |
| $ZrO_2-Nd_2O_3$      | 2670° | 2650° |       | 2630° |       | 2575° | 2510° |       | 2475° |                     | 2440° |
| $ZrO_2-Sm_2O_3$      | 2705° | 2705° |       | 2680° |       | 2645° | 2615° |       | 2575° |                     | 2540° |

\*\* Les produits sont traités dans l'air. Il s'agit du pseudo système  $ZrO_2-Pr_2O_3$ . (cf. chapitre V-2).

### 1 - 3 - Cas des systèmes zircon-e-oxyde des terres yttriques.

Le comportement des solutions formées par la zircon-e avec les oxydes des terres yttriques est caractérisé par un accroissement de la réfractairité avec une addition de plus en plus élevée de sesquioxyde et ce jusqu'à une composition limite variable selon le système étudié pour laquelle le liquidus passe par un maximum. Il apparaît que cette élévation de la température de solidification est d'autant plus rapide que le rayon ionique de l'élément lanthanide est plus petit (figure 4). Par ailleurs on note que le maximum de réfractairité apparaît pour une composition du produit telle que la teneur en sesquioxyde est d'autant plus élevée que l'on est plus avancé dans la série. La solution 75 mol %  $ZrO_2$ -25 mol %  $Yb_2O_3$  a un point de solidification situé à 2820°C. Il s'agit du matériau le plus réfractaire parmi ceux que l'on a étudié. La solution homologue 77 mol %  $ZrO_2$ -23 mol %  $Y_2O_3$  se solidifie à 2800°C (figure 5). A cet égard l'oxyde d'yttrium, dans la série des lanthanides, trouve sa place entre l'oxyde d'erbium et l'oxyde d'ytterbium. Cette caractéristique n'est qu'une exception et dans la plupart des cas les propriétés des composés de l'yttrium (halogénures, oxalates, etc...) sont voisines de celles du dysprosium ou de l'holmium.

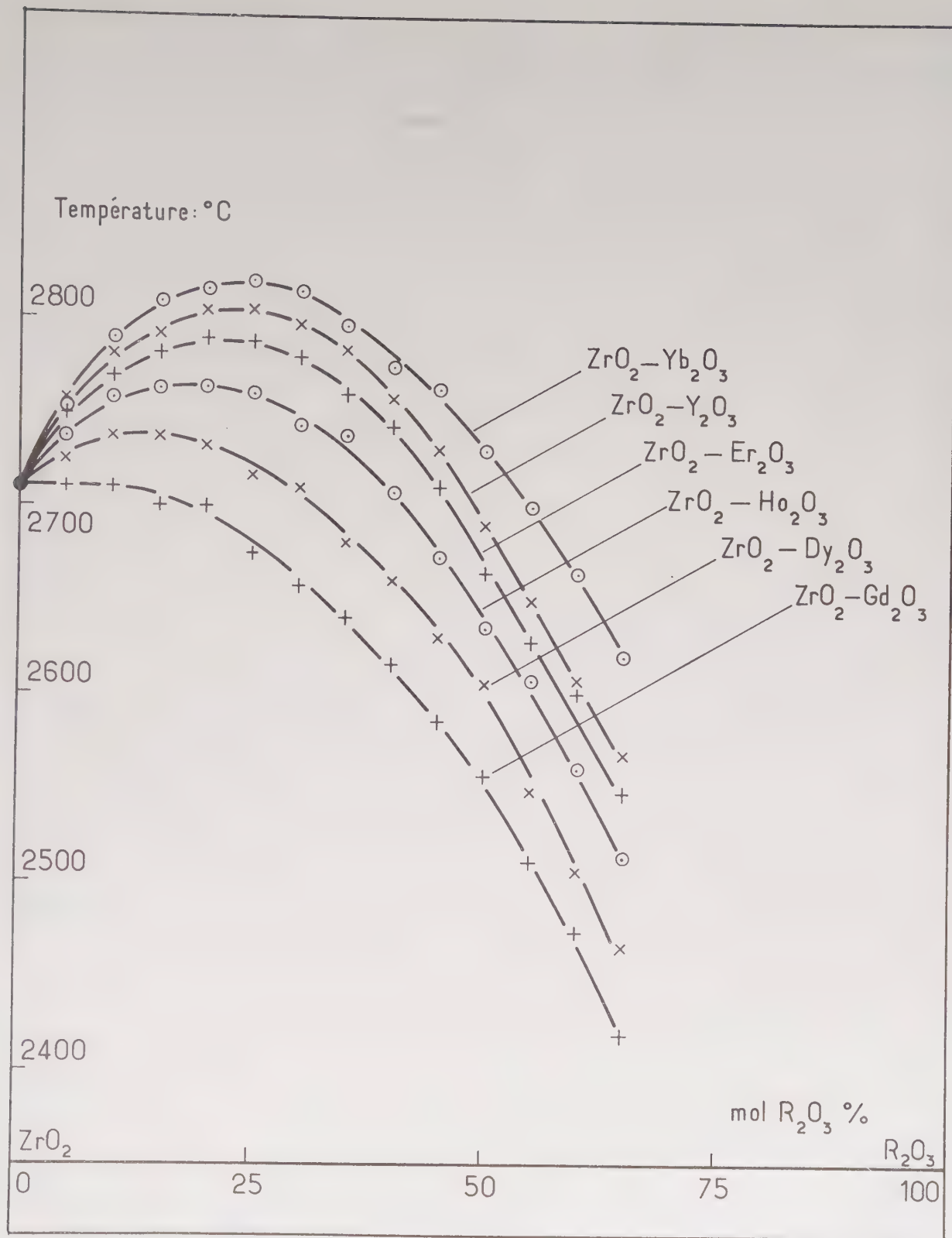


FIGURE 4 - Réfractairité des solutions d'oxydes de terres yttriques dans la zircone.



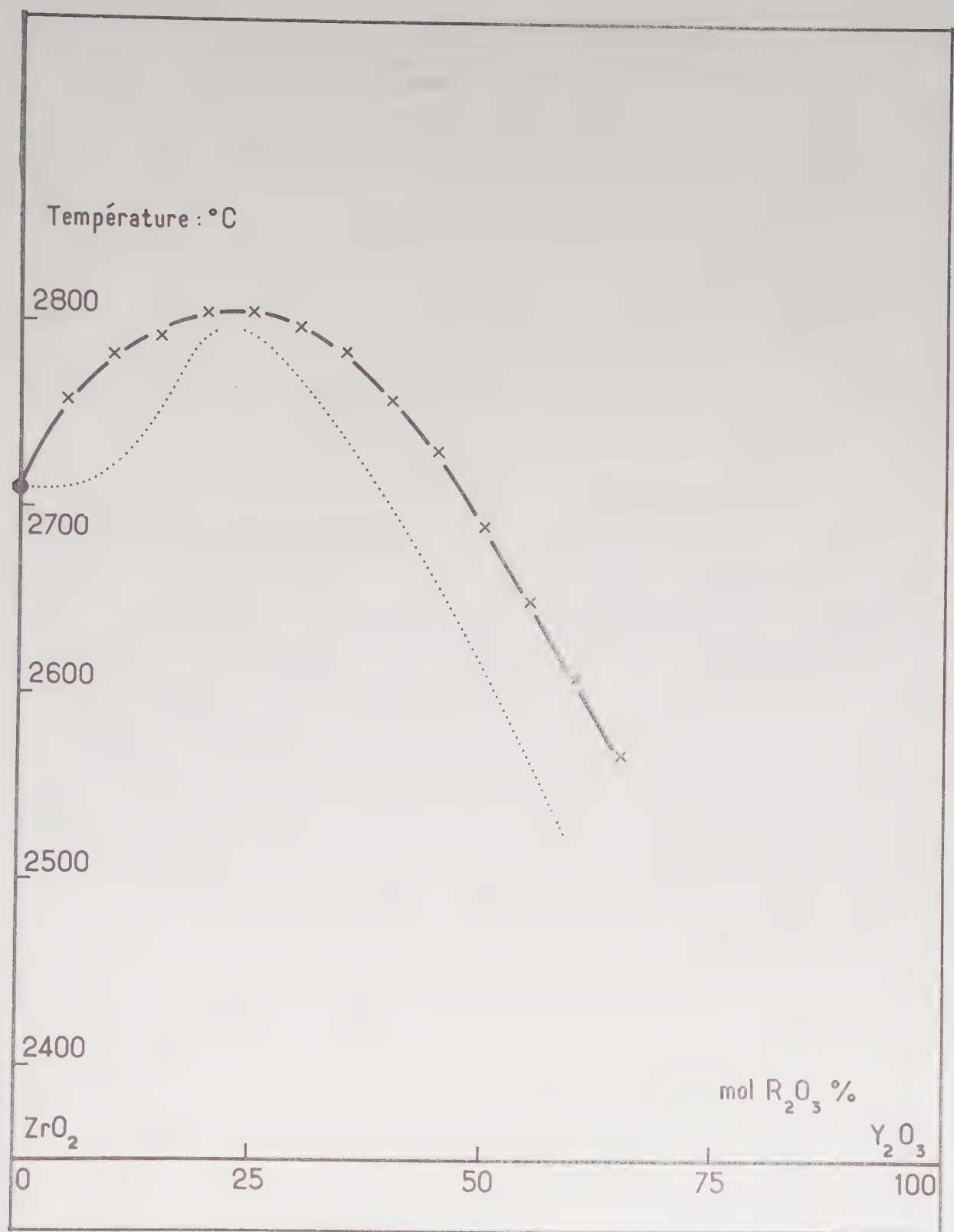


FIGURE 5 - Liquidus du système  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .



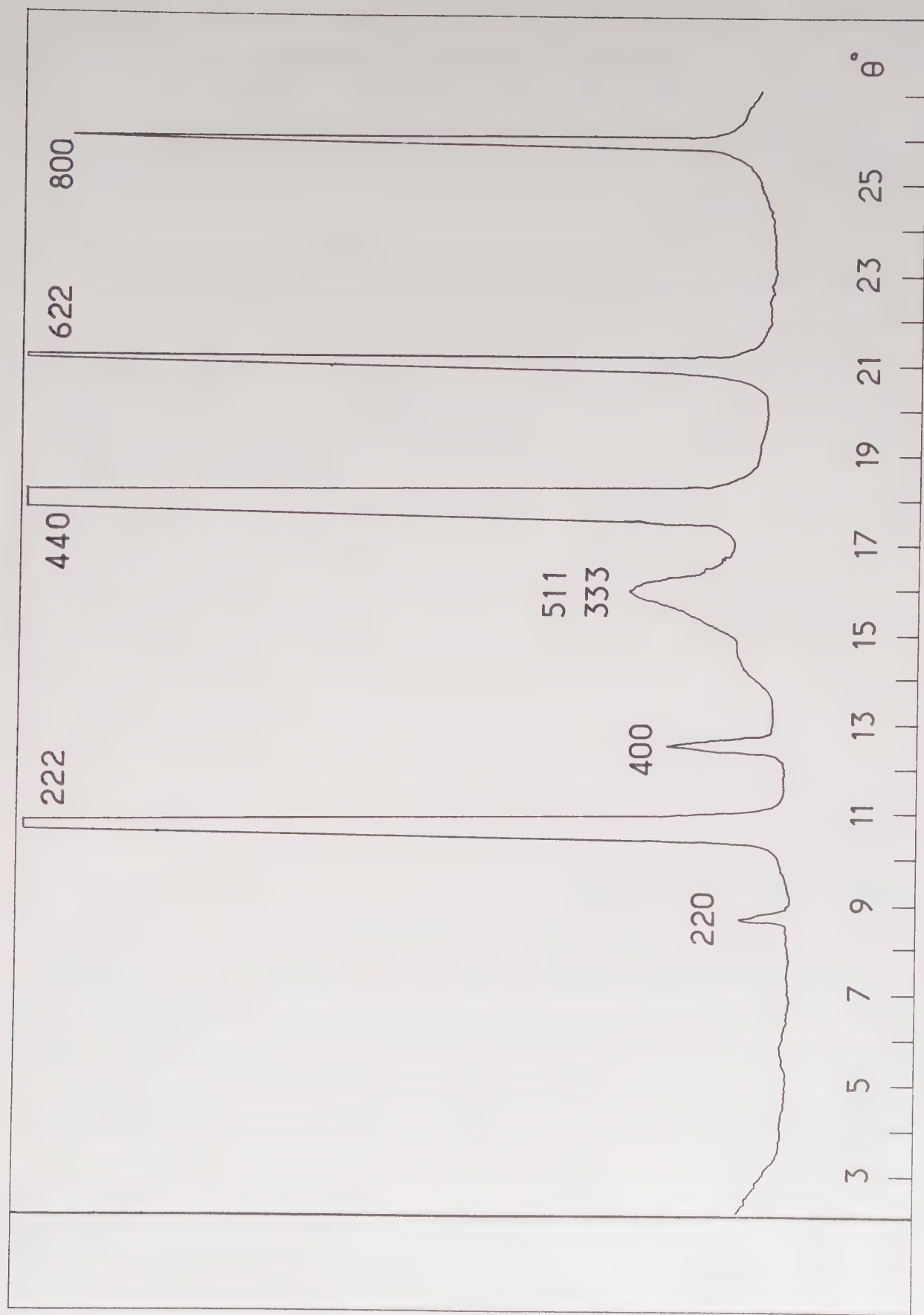


FIGURE 6 - Diagramme de diffraction neutronique de la solution 75  $\text{ZrO}_2$ -25  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



Ces phénomènes de réfractairité maximum s'expliquent difficilement et ne s'observent que très rarement dans les diagrammes d'équilibre solide-liquide (ex: diagramme Ti-O pour la concentration O/Ti = 0,3) (118). La présence d'un composé défini au niveau de la composition correspondante est exclue du fait de la non existence d'un rapport entier constant entre cations  $Zr^{++++}$  et  $Ln^{+++}$ . La position de ce maximum de réfractairité varie en effet d'un système à l'autre. L'examen aux rayons X ne révèle d'ailleurs que la seule présence d'une solution solide de structure cubique à faces centrées. On a donc prévu, en première hypothèse, que l'ordre partiel ou total des lacunes d'anions pourrait entraîner une surstructuration du réseau avec conservation de la matrice cubique à faces centrées. Si l'ordre en position des cations qui peut en résulter n'est pas suffisamment élevé, il ne sera pas possible de mettre en évidence un tel phénomène au moyen de la diffraction des rayons X. On a donc fait appel à la diffraction neutronique<sup>(\*)</sup> en espérant pouvoir déceler certaines raies de surstructuration. Toutefois, avec cette méthode d'analyse, il n'est pas possible d'opérer à haute température. On a utilisé des produits trempés au point de fusion. Le choix de l'échantillon s'est porté sur la solution solide 75 mol %  $ZrO_2$ -25 mol %  $Y_2O_3$  pour laquelle le phénomène à étudier est particulièrement accentué. De plus l'oxyde d'yttrium est chimiquement très stable ; tout effet de dissociation possible à haute température est écarté.

Le diagramme de diffraction neutronique obtenu (figure 6) avec un rayonnement associé de longueur d'onde  $\lambda = 1,120\text{\AA}$  ( $\pm 0,005$ ) présente les interférences relatives à la structure cubique à faces centrées du type fluorine et, en plus, une bosse de diffraction située entre les pics diffractés par les plans (200) et (220). Ce phénomène pourrait vraisemblablement correspondre à un ordre à courte distance du réseau cristallin. Cette modification structurale affecterait dans ce cas la maille élémentaire du type fluorine qui se transformerait comme dans la plupart des transitions ordre-désordre en une maille plus grande, dont le paramètre serait un multiple entier du paramètre initial. Si l'on accepte une maille double, tous les plans h, k, l du réseau initial se transforment en plans 2h, 2k, 2l, et la bosse de diffraction s'indexe selon 333/511. On a observé également un pic de diffraction de faible intensité pour le plan théorique (220). Cette réflexion correspond à la réflexion du plan (440) pour la longueur d'onde  $\lambda/2$ .

(\*) travail réalisé au Laboratoire de Diffraction Neutronique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

On a également examiné le même produit dans les mêmes conditions opératoires, après un chauffage prolongé à 1500°C dans l'air. Son diagramme de diffraction neutronique a la même allure, toutefois l'intensité relative de la bosse de diffraction est un peu plus faible. Un examen identique de la solution 75 mol %  $\text{ZrO}_2$ -25 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  préparée par coprécipitation à l'état amorphe et cristallisation par recuit, n'a donné lieu à aucun résultat positif, l'échantillon n'étant pas suffisamment cristallisé.

## 2 - DOMAINE D'HOMOGENEITE DES SOLUTIONS CUBIQUES DE HAUTE TEMPERATURE

L'étendue du domaine d'homogénéité des solutions solides cubiques du type fluorine est déterminée au moyen des rayons X à haute température. Au proche voisinage de la zirconne on met en évidence l'influence de l'atmosphère environnante sur la formation de cette phase. Des résultats obtenus par ailleurs grâce à l'analyse thermique dans l'air permettent de recouper les informations obtenues par diffraction X et d'introduire de nouvelles considérations sur le processus de la stabilisation de la zirconne cubique.

### 2 - 1 - Les solutions solides au voisinage de la zirconne (mol % $\text{Ln}_2\text{O}_3 \leq 5$ )

On examine aux rayons X et sous atmosphère réductrice (mélange  $\text{He} + \text{H}_2$ ) toute une série de produits contenant 1, 2, 3 et 5 molécules pour cent de sesquioxyde. Les diagrammes de Debye-Scherrer à des températures moyennes présentent dans tous les cas les interférences relatives à une structure quadratique du type fluorine déformée, soit homogène, soit coexistant avec une structure cubique du type fluorine vraie. Au-delà d'une température limite variable avec la composition du produit, le diagramme de poudres est caractérisé par les seules raies de la structure cubique (figure 7). On représente sur la figure 8 les différentes températures d'apparition de la phase cubique homogène pour les divers systèmes et en milieu réducteur. La température de la transition quadratique  $\rightarrow$  cubique décroît légèrement lorsque le numéro atomique de l'élément d'addition augmente. Pour un même système cette température décroît rapidement lorsque la teneur en oxyde d'addition s'élève.

On a procédé aux mêmes examens sous atmosphère inerte (hélium). Dans ces conditions les températures de la transition  $Q \rightarrow C$  sont sensiblement plus élevées que précédemment. On note 100° à 150° pour les solutions contenant 2 mol %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Pour une concentration supérieure (mol %  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \geq 3$ ) l'écart de température est peu sensible. Il semble

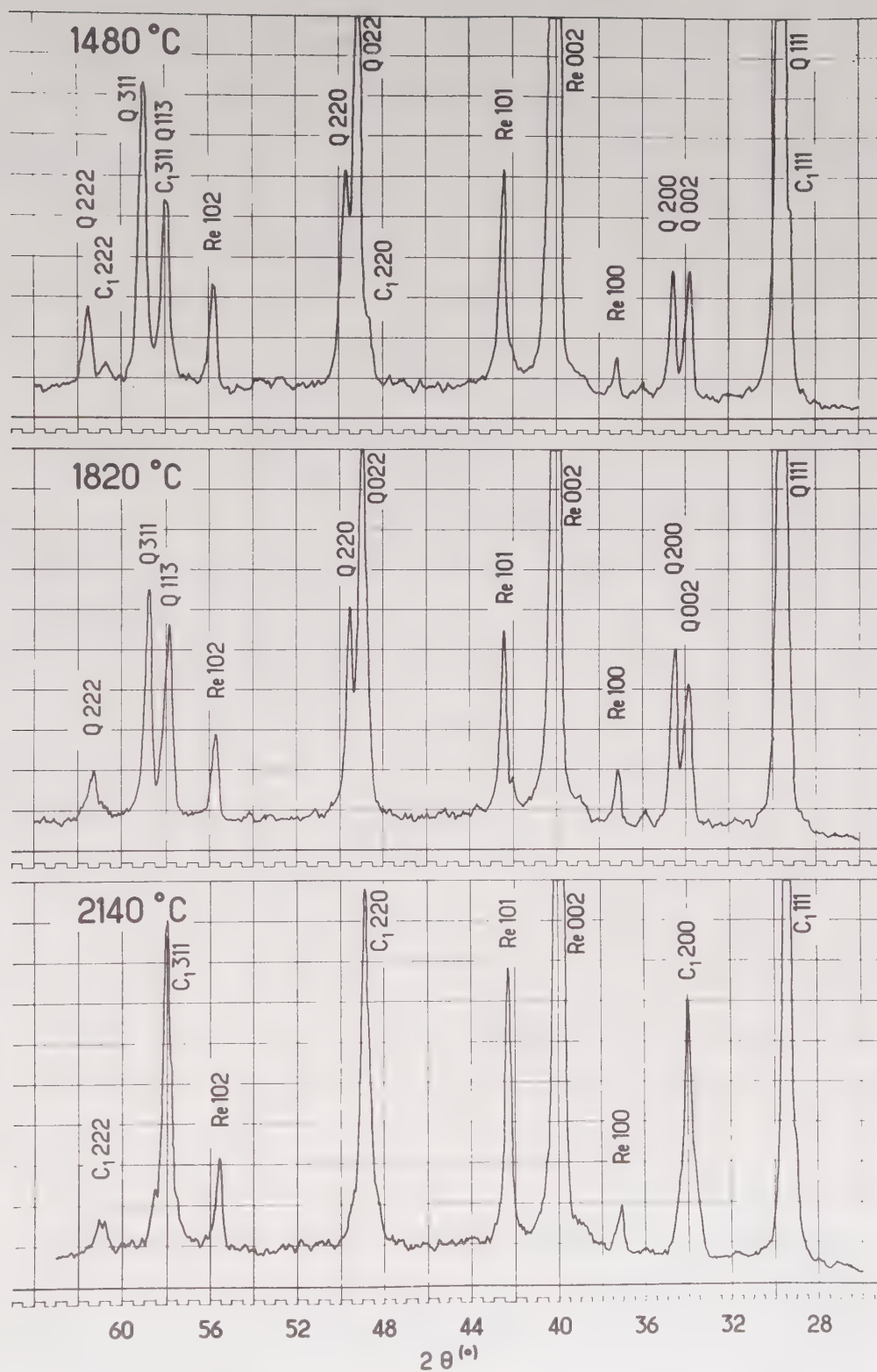


FIGURE 7 - Diagrammes de poudre de haute température, (CuK $\alpha$ ) de la solution 98 ZrO<sub>2</sub>-2 Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en milieu réducteur).



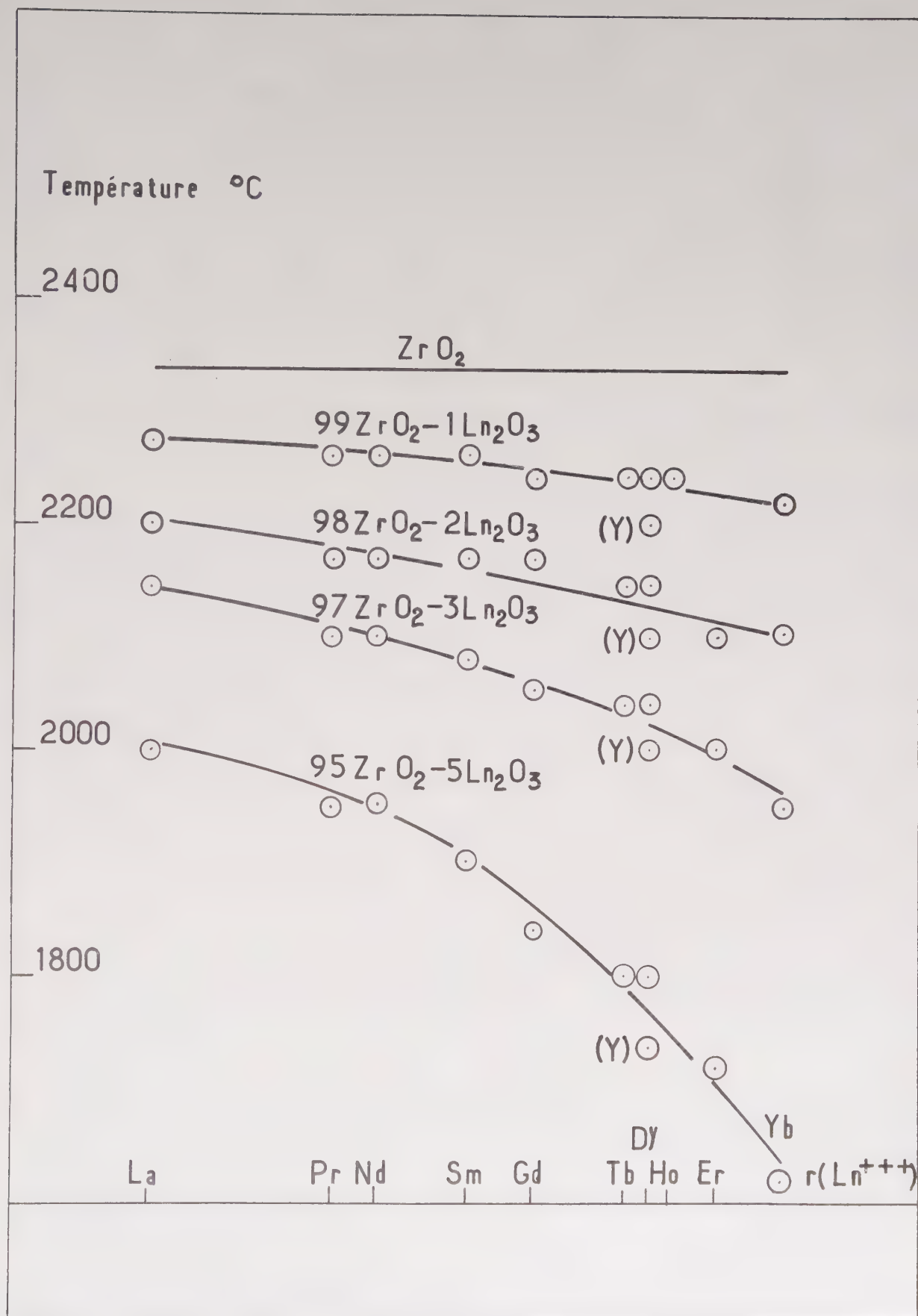


FIGURE 8 - Températures d'apparition des solutions cubiques fluorine homogènes.



rait que la nature du gaz ambiant n'ait plus d'influence notable.

Les solutions solides très riches en zircon (98 et 99 mol %  $\text{ZrO}_2$ ) sont examinées dans l'air au moyen de l'analyse thermique. La transformation cubique  $\rightarrow$  quadratique (températures descendantes) se traduit par une inflexion très nette de la courbe de refroidissement (figures 9 et 10). Des résultats concernant l'ensemble des lanthanides sont présentés sur la figure 11. L'influence du rayon ionique de l'élément substitué sur les variations du phénomène ne semble pas importante. On note toutefois un léger abaissement de la température au milieu de la série, mais l'imprécision tolérée sur les mesures ne permet pas d'affirmer cette observation.

## 2 - 2 - Les solutions solides à plus de 5 molécules pour cent d'oxyde d'addition.

Les solutions  $x\text{ZrO}_2 \cdot (1-x)\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $x \approx 95$  mol %) sont analysés par diffraction X à haute température. De la même manière que précédemment on définit les domaines homogènes de la phase cubique. Les résultats obtenus varient essentiellement avec la nature du sesquioxyde engagé. On envisage plusieurs cas :

2 - 2 - 1 - Solutions solides zircon-oxyde de lanthane: dans ce cas particulier l'addition d'oxyde de lanthane à la zircon abaisse progressivement la température de la transformation cubique  $\rightarrow$  quadratique jusqu'à la composition limite contenant entre 6 et 7 molécules pour cent de sesquioxyde. La phase cubique  $C_1$  subit à ce niveau une transformation du type eutectoïde en deux phases de structures quadratique et cubique pyrochlore (cf. chapitre IV - 1).

2 - 2 - 2 - Solutions solides  $x\text{ZrO}_2 \cdot (1-x)\text{Ln}_2\text{O}_3$ . [ $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ] : Lorsque les oxydes de praséodyme, de néodyme et de samarium sont engagés dans la zircon avec des concentrations supérieures ou égales à 5 molécules pour cent les variations de la température de transition sont beaucoup moins sensibles. On observe même un palier pour ce phénomène (tableau II).

2 - 2 - 3 - Solutions solides zircon-oxydes des terres yttriques: Le phénomène observé dans la cas précédent est ici d'autant moins sensible que l'on s'avance dans la série. Le palier de température tend rapidement à disparaître et le processus de stabilisation de la zircon est accéléré (tableau II).

## 2 - 3 - Influence de l'atmosphère sur l'apparition de la phase cubique homogène.

Les divers essais décrits ci-dessus réalisés en atmosphère oxydante (analyse thermique) ou non oxydante (diffracti-

on X) font ressortir l'influence de la nature du gaz ambiant sur la transformation réversible quadratique  $\rightleftharpoons$  cubique. Le phénomène est probablement lié à un écart à la stoechiométrie de la zirconite par perte d'oxygène (équilibre  $Zr^{++++} \rightarrow Zr^{+++}$ ). Le problème de la stabilisation de la zirconite cubique par addition d'un oxyde étranger du type  $A_2O_3$  se pose par conséquent au niveau même de l'oxyde de zirconium. Il pourrait s'agir non plus seulement de la création d'une solution cubique par substitution de cations moins électropositifs que la zirconite mais d'une solution d'oxyde dans la variété cubique de la zirconite.

TABLEAU II - Températures d'apparition de la phase cubique homogène pour les solutions de sesquioxydes de lanthanides dans la zirconite (sous atmosphère réductrice).

| Mol % $Ln_2O_3$ | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $ZrO_2-La_2O_3$ | 2000° | 1950° | 1950° | 2000° | 2050° | 2080° |
| $ZrO_2-Pr_2O_3$ | 1950° | 1950° | 1950° | 1850° | 1750° | 1600° |
| $ZrO_2-Nd_2O_3$ | 1950° | 1950° | 1950° | 1850° | 1700° | 1600° |
| $ZrO_2-Sm_2O_3$ | 1900° | 1800° | 1800° | 1700° | 1400° |       |
| $ZrO_2-Gd_2O_3$ | 1850° | 1650° | 1650° |       |       |       |
| $ZrO_2-Tb_2O_3$ | 1800° | 1600° |       |       |       |       |
| $ZrO_2-Dy_2O_3$ | 1800° | 1600° |       |       |       |       |
| $ZrO_2-Ho_2O_3$ | 1720° | 1500° |       |       |       |       |
| $ZrO_2-Er_2O_3$ | 1720° | 1500° |       |       |       |       |
| $ZrO_2-Y_2O_3$  | 1720° | 1500° |       |       |       |       |
| $ZrO_2-Yb_2O_3$ | 1620° | 1200° |       |       |       |       |

2 - 3 - 1 - Le problème de la zirconite cubique à haute température - Résultats expérimentaux.

L'existence d'une forme cubique de la zirconite, issue de la variété quadratique stable au-dessus de 1100°C a été mise en évidence pour la première fois par SMITH et CLINE (82) par diffraction X à haute température sous vide ou sous atmosphère d'argon. La transformation quadratique  $\rightarrow$  cubique intervient à 2285°±50°C; elle présente une hystérésis de 30° au maximum. Ces travaux ont été confirmés ultérieurement par WOLTEN (83) d'une part et par BOGANOV et RUDENKO (121) d'autre part. L'existence de la variété cubique du bioxyde de zirconium a été cependant controversée par WEBER (84) et plus récemment par COLLONGUES (85). Ces auteurs affirment que la création d'une phase

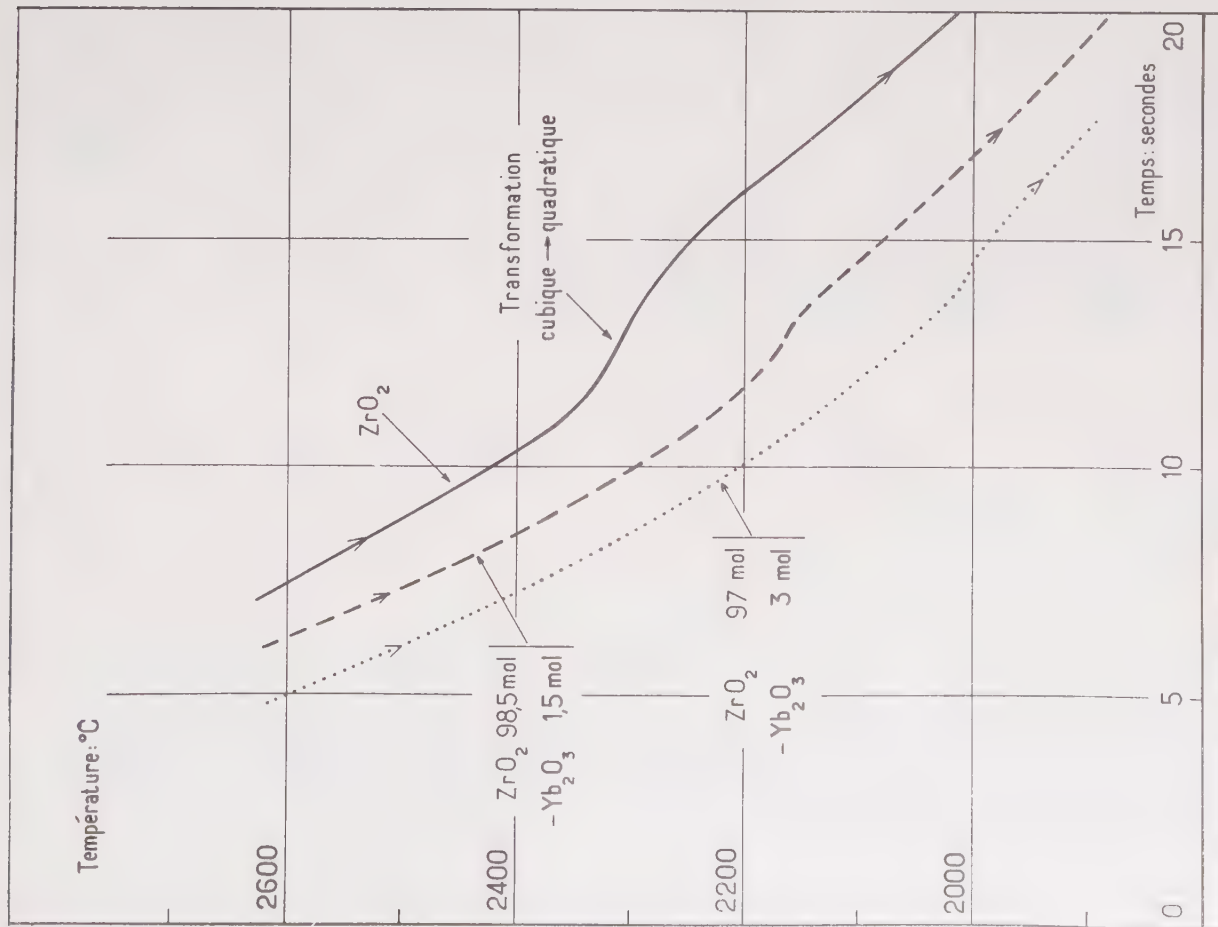


FIGURE 9 Courbes d'analyse thermique de  $\text{ZrO}_2$  et de deux solutions de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  dans  $\text{ZrO}_2$ .

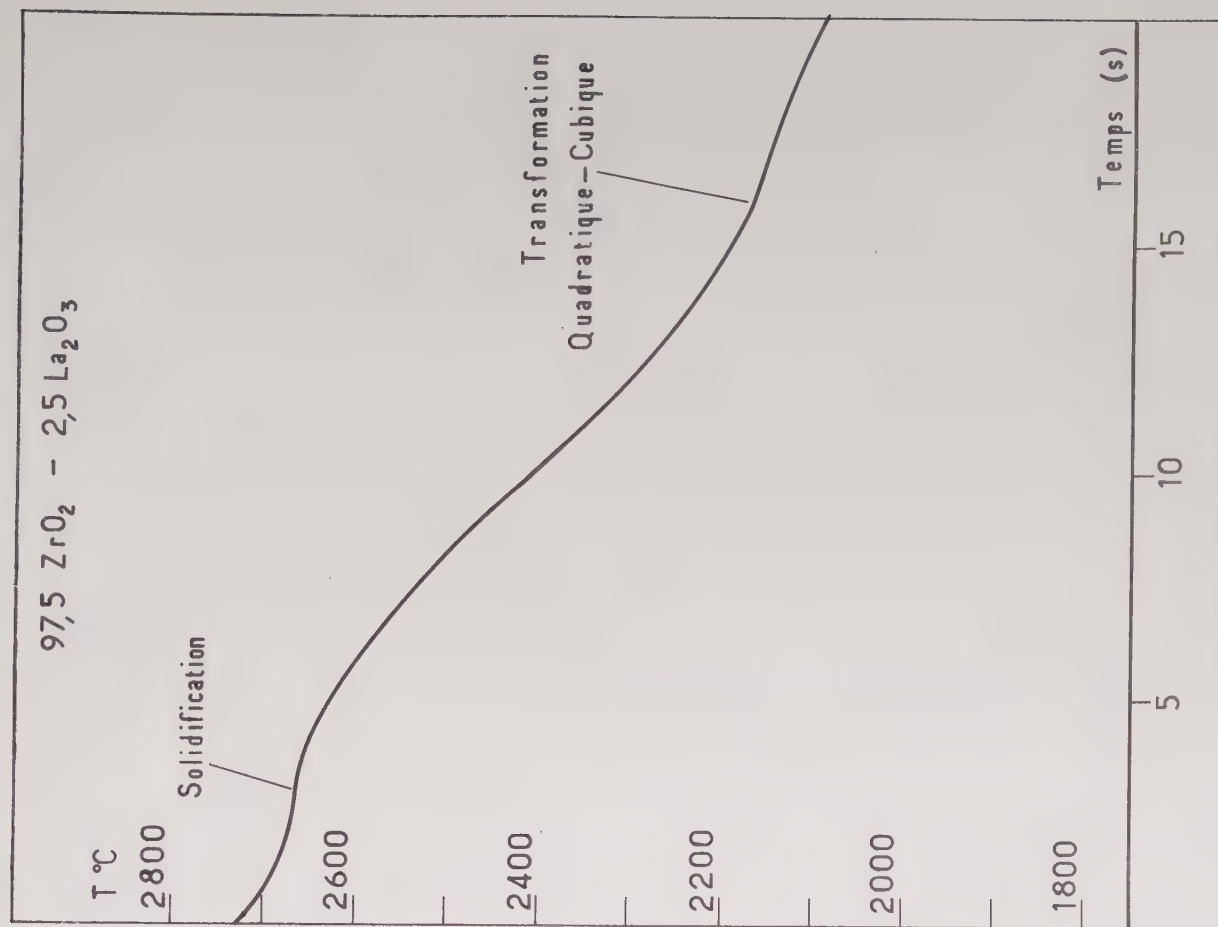


FIGURE 10 - Courbes d'analyse thermique de la solution 97,5  $\text{ZrO}_2$ -2,5  $\text{La}_2\text{O}_3$



nouvelle de haute température est liée à la non stoechiométrie de l'oxyde, soit par dissolution d'impuretés, soit ce qui paraît plus plausible, par perte d'oxygène. L'apparition d'une telle phase cubique est évoquée dans les diagrammes de phases du système Zr-O proposés par RUH et GARRETT (86), puis par DOMAGALA et Mc PHERSON (87). Par ailleurs les travaux de LIVAGE et MAZIERES (88) sur la zirconite noire (non stoechiométrique) obtenue par précipitation d'oxyde de zirconium hydraté et cristallisation par chauffage sous vide ou sous atmosphère inerte ont montré que l'on pouvait obtenir un oxyde stabilisé sans addition d'oxyde étranger. Tout récemment REVCOLEVSKI, HUBERT et COLLONGUES (85) ont étudié au moyen des rayons X à haute température la transformation allotropique de la zirconite au-dessus de 2300°C. La phase cubique en question est apparue lorsque l'oxyde est traité sous vide. Par contre dans l'oxygène la transformation n'a pu être mise en évidence.

Nous avons effectué un certain nombre d'observations sur la zirconite :

- Les résultats de l'examen radiocristallographique sous atmosphère réductrice ( $H_2 + He$ ) sont en bon accord avec ceux de SMITH et CLINE (82). La transformation quadratique  $\rightarrow$  cubique apparaît un peu au-dessus de 2300°C sans phénomène d'hystérésis important (figure 12). On a pu suivre l'évolution des paramètres de la maille quadratique (figure 13) en fonction de la température. Le rapport paramétrique  $c/a$  demeure sensiblement constant jusqu'au proche voisinage de la transformation où l'on note une brusque convergence des paramètres quadratiques vers le paramètre cubique ( $a = 5,25 \text{ \AA}$  à 2340°C). On a pris la valeur  $\epsilon = 0,5$  du coefficient d'émissivité. Sous atmosphère neutre (hélium) la transformation  $Q \rightarrow C_1$  de la zirconite s'effectue à une température supérieure (2450°C environ) définie avec un facteur d'émission identique ( $\epsilon = 0,5$ ). Toutefois ce dernier varie avec la nature de l'atmosphère, et l'on peut supposer que l'écart de température observé entre les deux essais (milieu neutre et réducteur) est influencé par ce phénomène. Par ailleurs on a constaté qu'au moment où s'effectue la transformation  $Q \rightarrow C_1$  le produit prend une coloration gris sombre significative d'un changement de composition du produit. Cette observation se note également pour des solutions solides  $xZrO_2 \cdot (1-x)Ln_2O_3$  très riches en zirconite.

- Parallèlement on a procédé à l'examen de la zirconite par analyse thermique sous diverses atmosphères. On observe dans tous les cas une inflexion très prononcée (le phénomène est le plus intense dans l'oxygène) de la courbe de refroidissement (figure 9) (tableau III).

- Enfin la zirconite a été fondue et trempée dans un four solaire en atmosphère neutre (argon) ou réductrice (hydrogène). On a déterminé les

les écarts à forme stoechiométrique de la zirconne après un tel traitement. Les compositions de l'oxyde sont respectivement  $ZrO_{1,97}$  (atmosphère réductrice) et  $ZrO_{1,99}$  (atmosphère neutre).

## 2 - 3 - 2 - Discussion.

On a dressé le tableau III à partir des diverses informations concernant l'existence ou la non existence de la zirconne cubique.

TABLEAU III - Apparition de la phase cubique à haute température et mise en évidence d'un écart à la forme stoechiométrique de  $ZrO_2$ :

- a) Diffraction X à haute température
- b) Analyse thermique
- c) Trempe à la fusion

|   | Vide                                                                | Hydrogène                                        | Neutre                                          | Air                                                    | Oxygène             |
|---|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------|
| a | 2285°C (82)                                                         | 2300°-2350°C (121)<br><br>2300°C (nos résultats) | 2285°C (82)<br><br>2450°-2500°C (non résultats) | non existance de la forme cubique (85)                 | Aucune observation. |
| b | Aucune observation                                                  | 2300°C environ<br>nos résultats                  |                                                 | 2300°-2350°C 2300°-2350°C<br>nos résultats             |                     |
| c | Zircone noire non stoechiométrique<br><div>ZrO<sub>1,97</sub></div> |                                                  |                                                 | Zircone stoechiométrique<br><div>ZrO<sub>2</sub></div> |                     |

En milieu non oxydant (vide, atmosphère neutre ou réductrice) la variété cubique de la zirconne existe à une température au moins égale à 2300°C. Il apparaît aussi clairement que l'existence de cette forme cristalline est étroitement associée à une perte d'oxygène du bioxyde de zirconium. Il semblerait également, et sous toutes réserves, que le niveau de la transformation soit légèrement influencé par la nature du milieu ambiant (il serait plus bas dans le cas d'une atmosphère d'hydrogène).

En milieu oxydant les résultats de l'examen radiocristallographique (85) et de l'analyse thermique (nos résultats) sont contradictoires. Deux hypothèses peuvent être envisagées:

- la variété cubique est induite par un écart à la stoechiométrie. Dans ce cas la température de la transformation serait beaucoup plus élevée

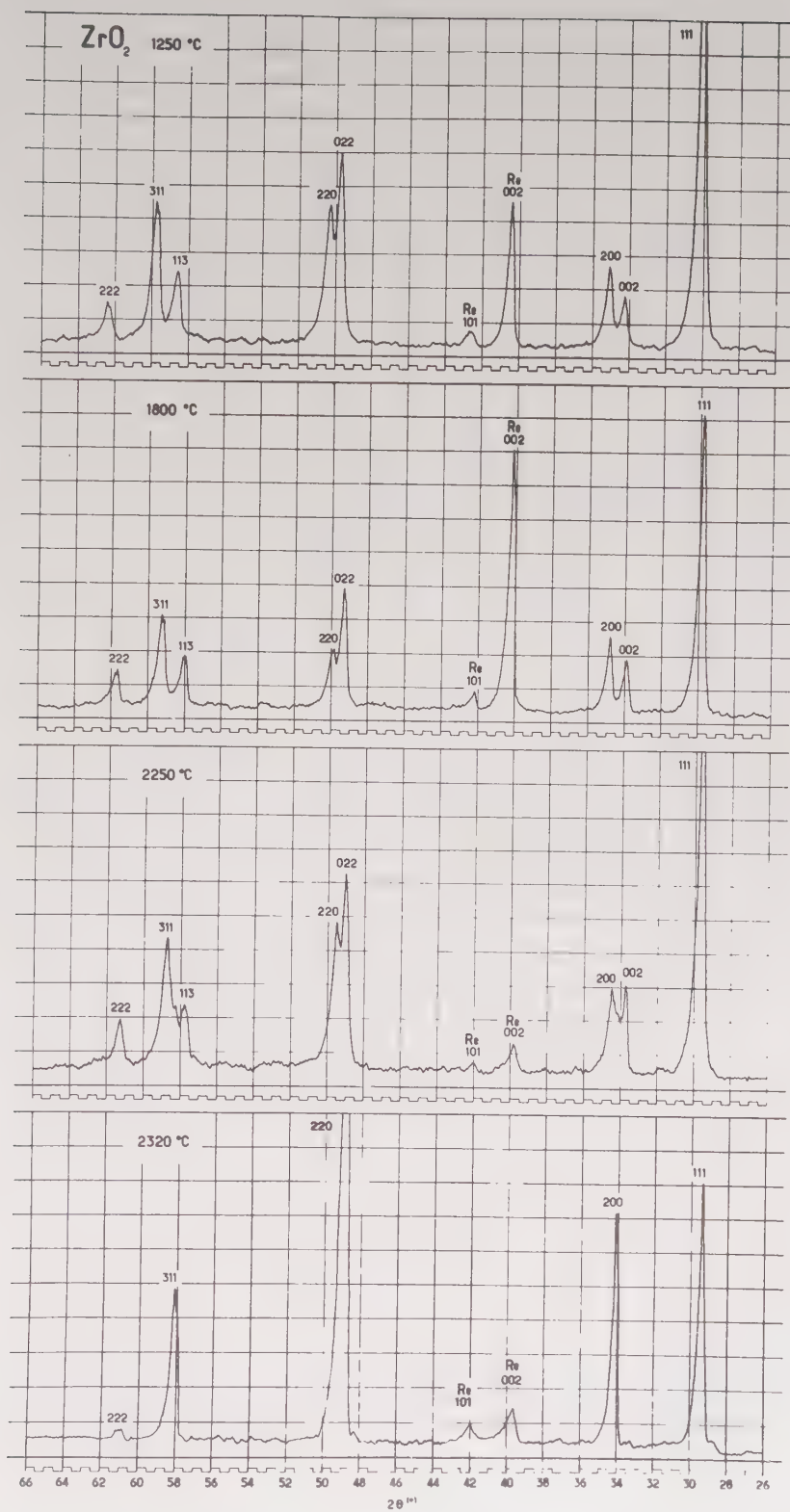


FIGURE 12 - Diagrammes de poudre de haute température ( $\text{CuK}\alpha$ ) de la zircone (en milieu réducteur).



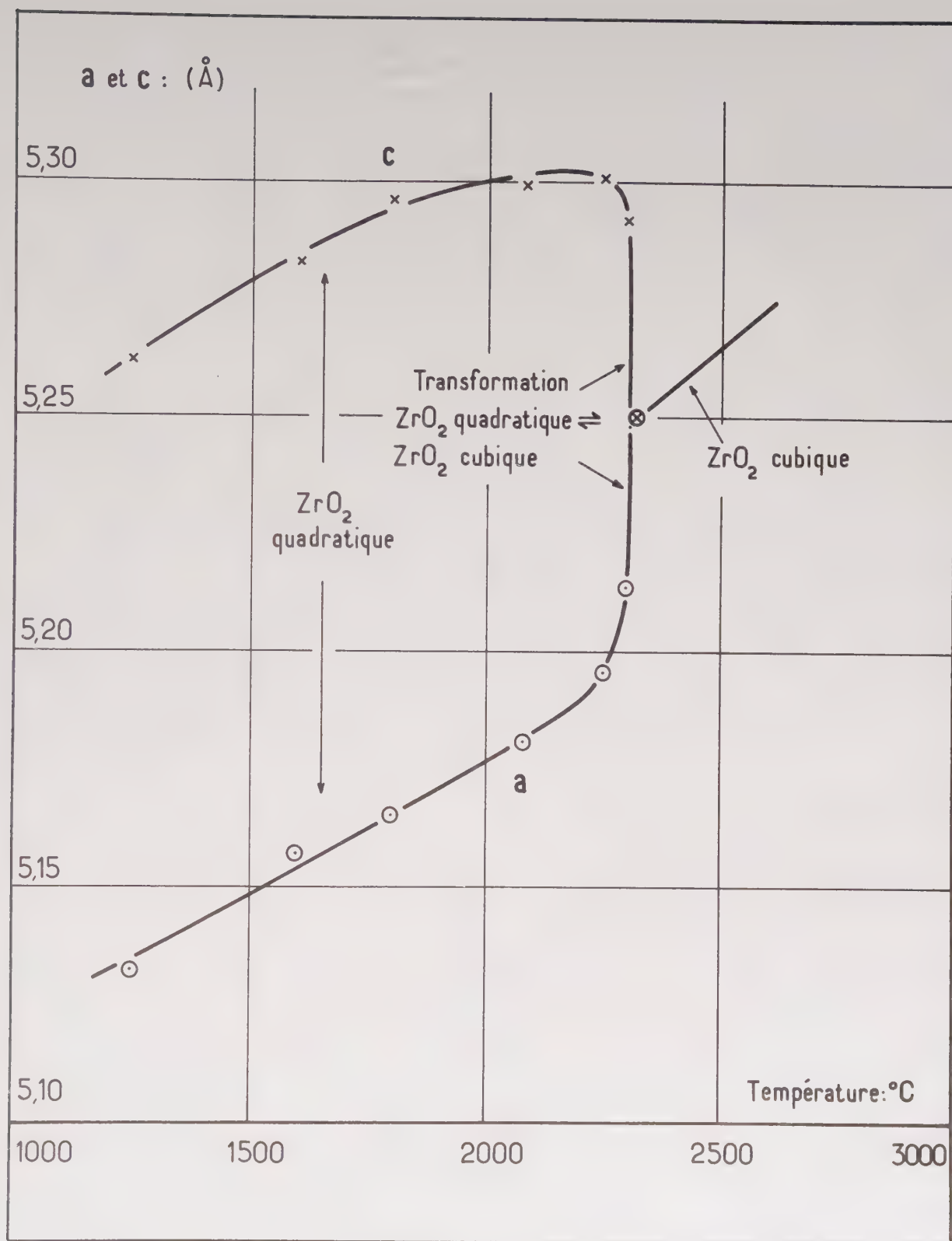


FIGURE 13 - Variations des paramètres de la zircone quadratique en fonction de la température.



que sous atmosphère non oxydante. Opérant à température ascendante dans la diffraction X il n'aurait pas été possible d'atteindre le seuil de dissociation. Au contraire l'analyse thermique s'effectue à température descendante depuis la fusion du produit dissocié. On observerait alors le moment où l'oxyde reprend sa forme stoechiométrique. Un tel phénomène devrait dépendre de la vitesse de refroidissement.

- Il existe une forme cubique pour le bioxyde de zirconium. Cette hypothèse suppose que la transformation s'effectue à température assez élevée et ne peut être mise en évidence qu'au moment de l'analyse thermique.

Il n'est donc pas possible, à la lumière des informations actuelles, d'apporter une solution définitive au problème de la zirconne cubique.

#### 2 - 4 - Proposition d'un diagramme de stabilisation de la zirconne.

La phase cubique des solutions zirconne-sesquioxydes des lanthanides se transforme à plus basse température en une phase quadratique. On a tenté d'explicitier le mode de transition entre les deux phases et d'aboutir à la proposition d'un diagramme de stabilisation de la zirconne cubique. L'étude a été réalisée sur le système zirconne-oxyde de praséodyme au moyen des rayons X en milieu réducteur.

La solution solide 99 mol %  $ZrO_2$  - 1 mol %  $Pr_2O_3$  conserve la structure quadratique pure depuis 1000°C environ, jusqu'au voisinage de 2150°C. Au-delà de cette température une deuxième phase de structure cubique apparaît et coexiste avec la précédente jusqu'à 2250°C. La solution contenant 2 molécules pour cent d'oxyde de praséodyme est constituée de deux phases cubiques et quadratiques dans la gamme des températures 1000-1600°C. Au-dessus de cette dernière température la solubilité de l'oxyde de praséodyme dans la zirconne quadratique est complète. On se trouve alors en phase homogène jusqu'à 2050°C. La transition  $Q + C_1 \rightarrow Q$  à 1600°C apparaît sur les diagrammes de Debye-Scherrer au moment où les interférences relatives à la forme cubique s'éteignent. L'observation du phénomène est rendue assez difficile car la plupart des plans hkl du réseau cubique ont une équidistance équivalente à celle de certains plans de forte densité du réseau quadratique. On a pu repérer toutefois facilement le pic de diffraction du plan (222) dans le réseau cubique nettement séparé de son homologue du réseau quadratique (figure 7).

Pour toutes concentrations des solutions solides comprises entre 3 et 10 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , on n'observe plus la phase quadratique à l'état homogène. Les diverses transformations  $Q + C_1 \rightarrow C_1$  que l'on a défini sont représentées sur la figure 14. Le domaine biphasé quadratique + cubique en dehors de la zone d'influence de l'atmosphère sur la zircon, épouse la forme d'une courbe en cloche. LEFEVRE (23) avait précédemment rencontré un phénomène identique, en examinant des échantillons de produits trempés à différentes températures.

Le diagramme d'équilibre entre phases cubiques et quadratiques que nous proposons (figure 14) procède donc de la superposition de deux phénomènes de natures diverses:

a) le premier, en dessous d'une température maximum de  $1950^\circ\text{C}$  repose sur l'accroissement en fonction de la température de la solubilité de l'oxyde d'addition dans la zircon quadratique et sur la transition discontinue entre phases cubiques et quadratiques (équilibre thermodynamique d'un système normal  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ).

b) le second intéresse le domaine des températures plus élevées et concerne la transition  $Q \rightarrow C_1$  pouvant intervenir sous l'influence d'une dissociation de la zircon.

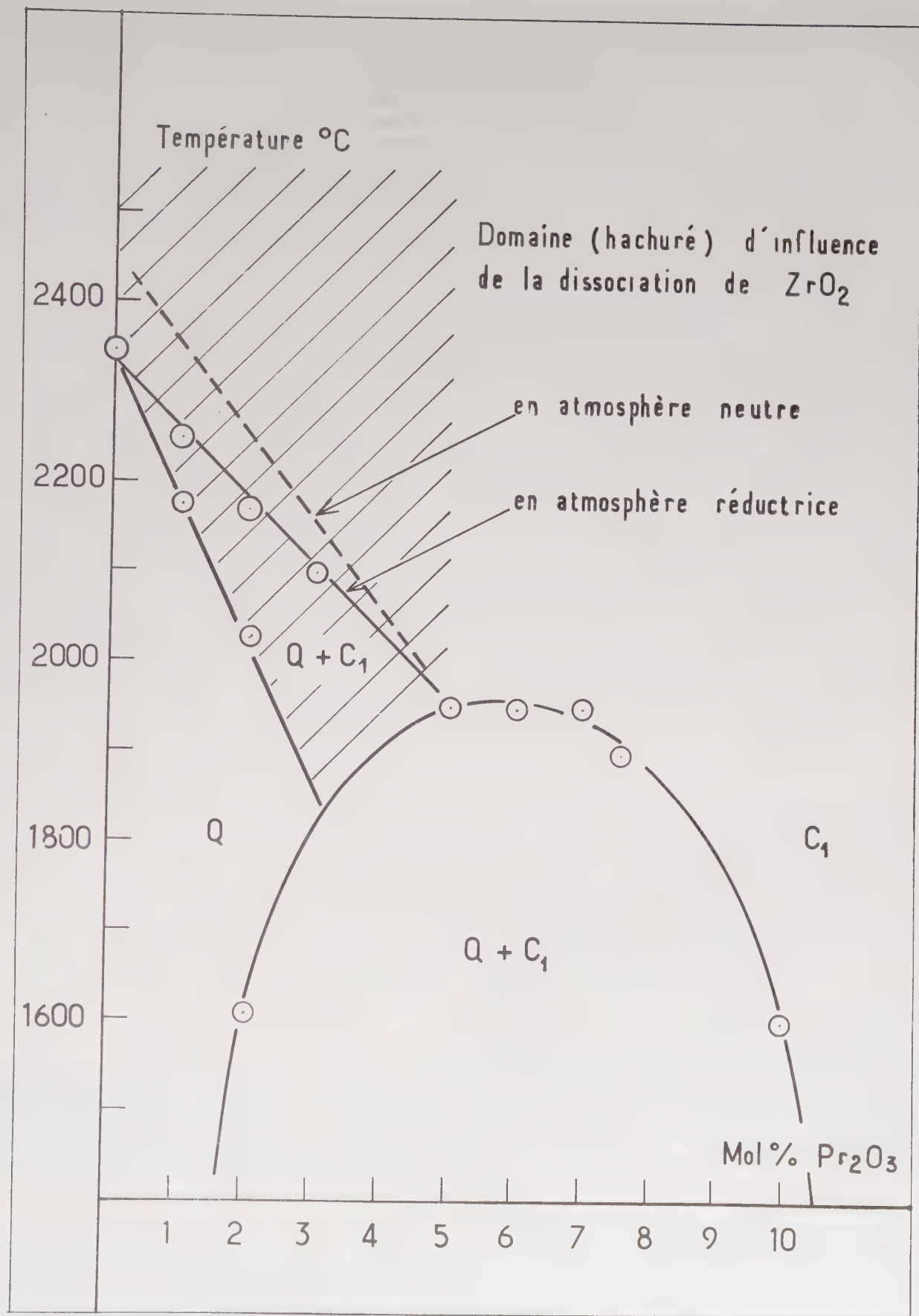


FIGURE 14 - Diagramme d'équilibre des phases du système  $ZrO_2-Pr_2O_3$  dans le domaine des compositions riches en zircon.



## CHAPITRE IV

### DIAGRAMME DE SOLIDIFICATION ET DIAGRAMMES DE PHASES A HAUTE TEMPERATURE DES SYSTEMES ZIRCON-SESQUIOXYDE DE LANTHANIDE

Les méthodes analytiques nouvelles que nous avons utilisées, ont permis d'étudier systématiquement le plus grand nombre des systèmes formés par la zircon avec les sesquioxides des lanthanides, directement à haute température, au voisinage et jusqu'à la fusion des produits. Les différentes études ont conduit à la détermination complète des diagrammes de solidification pour la plupart de ces systèmes à l'exception de certains d'entre eux (Ln = Eu, Tb, Tm et Lu). On a procédé à l'examen des phases de haute température, mettant ainsi en évidence l'existence et la nature de phases nouvelles pour des produits riches en sesquioxyde et définissant par ailleurs certaines caractéristiques des phases précédemment observées en dehors des conditions d'équilibre. On étudiera tout d'abord le système  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  à partir duquel on peut déduire pour une large part et par simplifications logiques tous les autres systèmes de la série, tout au moins en ce qui concerne les zones voisines de la fusion.

#### 1 - LE SYSTEME ZIRCON-OXYDE DE LANTHANE.

Le diagramme de solidification établi pour le système  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  fait apparaître trois maxima de réfractairité correspondant aux oxydes  $\text{ZrO}_2$  (2710°C) et  $\text{La}_2\text{O}_3$  (2310°C) et au composé  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (2280°C). Ce dernier est encadré par deux eutectiques le premier  $E_1$  vers 37,5 mol %  $\text{ZrO}_2$ -62,5 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  (2030°C), le second  $E_2$  vers la composition 75 mol %  $\text{ZrO}_2$ -25 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  (2220°C) (Figure 25).

L'examen des produits au cours du refroidissement permet par ailleurs de bien mettre en évidence certaines anomalies thermiques qui, comme nous le préciserons ultérieurement grâce aux rayons X à haute température, correspondent aux changements de forme des solutions solides riches en oxyde de lanthane.

On étudie successivement les solutions solides de la zircon dans l'oxyde de lanthane, l'eutectique  $E_1$  et la décomposition à plus basse température des phases de cet eutectique et enfin pour terminer le zirconate de lanthane avec ses solutions solides.

## 1 - 1 - Les solutions solides de la zirconne dans l'oxyde de lanthane.

### 1 - 1 - 1 - Solutions solides de structures hexagonales

L'oxyde de lanthane sous la forme hexagonale A, stable à la température ambiante, dissout une quantité de zirconne relativement importante. Les produits analysés ayant subi un traitement thermique préalable au niveau de la fusion, un recuit à 1600°C s'est avéré indispensable avant tout examen radiocristallographique. Son rôle consiste à détruire l'effet de trempe subi par l'échantillon. Pour ce faire on opère directement sur le porte-échantillon du diffractomètre X. Divers essais ont montré qu'à partir de 1600°C, l'équilibre thermodynamique de la phase était rétabli dans un laps de temps très court. Dès lors, on procède à des examens successifs à température croissante depuis 1200°C jusqu'à la température de transformation. Il est apparu dans ces conditions que les solutions contenant 5 et 10 mol %  $ZrO_2$  présentent une structure hexagonale homogène depuis la température ordinaire jusqu'à la limite de leur domaine de stabilité thermique. Le diagramme de Debye Scherrer de l'échantillon contenant 15 mol %  $ZrO_2$  après recuit à 1600°C et retour à la température ambiante présente les interférences relatives à deux phases, l'une hexagonale du type A, l'autre cubique. Une élévation en température du produit à 1700°C assure la disparition complète de la phase cubique. On atteint alors le seuil de solubilité de  $ZrO_2$  dans  $La_2O_3$ .

Le polymorphisme du sesquioxyde de lanthane tel qu'il a été mis en évidence par FOEX et TRAVERSE (70) et (71) se caractérise par l'existence d'une structure hexagonale H formée à partir de la structure hexagonale A, apparaissant vers 2040°C. La transformation s'effectue sans rupture de la maille cristalline qui subirait un réarrangement par déplacement des ions constitutifs. Le passage de la forme A à la variété H se traduit par une brusque dilatation des paramètres hexagonaux "a" et "c" de la maille élémentaire et une diminution consécutive du rapport paramétrique c/a. Une analogie a été faite entre ce type de transformation et celui existant pour le quartz à 573°C. dans ces deux types de transformation on aboutit à une forme de haute température caractérisée par un volume spécifique plus élevé.

Les solutions solides de type hexagonal de la zirconne dans l'oxyde de lanthane présentent une transformation du type A  $\rightleftharpoons$  H à des niveaux de température variables avec la concentration en zirconne. Des mesures de dilatation des mailles sont effectuées à partir des diagrammes de Debye-Scherrer à haute température des solutions solides homogènes.

nes (contenant 5 et 10 mol %  $\text{ZrO}_2$ ). Pour ce faire, on procède après chaque examen à haute température à l'analyse du produit lors du retour à la température ordinaire, de manière à disposer d'une base de référence. Dans le domaine de température exploré ( $1200^\circ$  à  $2000^\circ\text{C}$ ), les phénomènes de volatilisation préférentielle de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sont apparus peu gênants pour la détermination des valeurs relatives cherchées. Une élévation sensible de la dilatation moyenne des paramètres "a" et "c" correspondant à la transition  $A \rightarrow H$  est ainsi observée aux alentours de  $1900^\circ\text{C}$  pour la solution 5 mol %  $\text{ZrO}_2$ -95 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$ , et aux environs de  $1800^\circ\text{C}$  pour la solution 10 mol %  $\text{ZrO}_2$ -90 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Dans les deux cas les valeurs calculées de  $c/a$  augmentent dans le domaine des températures correspondant à l'existence de la phase A et diminuent pour toutes températures supérieures (figures 15 et 16). L'addition de zircon au sesquioxyde de lanthane favorise un abaissement de la température de la transformation  $A \rightleftharpoons H$ . Par ailleurs les diagrammes de diffraction ne tra-  
duisent en aucun cas l'existence simultanée des deux phases hexagonales.

La transformation  $H \rightarrow A$  est mise en évidence sur les courbes d'analyse thermique des produits contenant 2,5 - 5 - 10 mol %  $\text{ZrO}_2$ . Au-delà de cette composition l'effet thermique n'est plus observable, même en présence d'une phase hexagonale homogène. A cet égard on peut supposer à priori que l'importante modification que subit la maille hexagonale de  $\text{La}_2\text{O}_3$  par dissolution de zircon, est telle que la transformation  $A \rightleftharpoons H$  s'effectue avec une énergie d'activation d'autant plus faible que la teneur en zircon est plus élevée. On peut donc estimer, compte tenu des résultats obtenus par les deux méthodes, qu'au-delà d'une certaine concentration en zircon la transition  $A \rightleftharpoons H$  n'existe plus.

#### 1 - 1 - 2 - Solutions solides cubiques de très haute température

$200^\circ$  avant son point de fusion, le sesquioxyde de lanthane présente un changement de phase ; la variété hexagonale H se transforme en une structure cubique X (70) et (71). La maille élémentaire aurait une dimension inférieure à celle de la maille de la variété cubique fluorine et contiendrait une seule molécule  $\text{La}_2\text{O}_3$ , les cations se répartissant aux sommets et au centre du cube élémentaire. La transformation  $X \rightarrow H$  se traduit par une anomalie thermique très prononcée des courbes de refroidissement.

L'examen aux rayons X à haute température de la solution 5 mol %  $\text{ZrO}_2$ -95 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  permet de suivre l'évolution du diagramme de Debye-Scherrer en fonction de la température. Jusqu'à  $2100^\circ\text{C}$

environ, les raies de diffraction s'indexent dans le système hexagonal du type  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; et au-delà, on observe la formation d'une raie de diffraction supplémentaire de forte intensité, voisine de la raie hexagonale H (002). Lorsque la teneur en zirconium augmente jusqu'à 10 - 15 - 20 mol %  $\text{ZrO}_2$ , des phénomènes identiques peuvent s'observer, mais à des températures d'autant plus basses que l'on s'enrichit en oxyde d'addition. On note dans le tableau IV les différentes températures d'apparition de la raie cubique de forte intensité en fonction de la concentration. La zirconium a donc pour effet d'accroître le domaine d'existence de la phase cubique X. L'examen de cette phase est rendu particulièrement difficile en raison de la volatilisation préférentielle de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . On a pu constater en effet qu'au terme d'une analyse prolongée à plusieurs minutes au-dessus de  $2000^\circ\text{C}$ , le diffractogramme des solutions contenant 5 et 10 mol %  $\text{ZrO}_2$  présentait après le retour à la température ambiante les caractéristiques d'une solution plus riche en oxyde d'addition ; on peut y observer en particulier l'apparition d'une phase cubique de basse température qui n'existait pas dans le produit de départ.

TABLEAU IV - Températures ( $^\circ\text{C}$ ) d'apparition de la phase cubique X de haute température dans la système  $\text{ZrO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$

(a) Analyse thermique  
(b) diffraction X à haute température

| mol % La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                  |                               |       |       |       |       |                                  |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                      | 50                               | 55                            | 60    | 65    | 70    | 75    | 80                               | 85    | 90    | 95    | 97,5  | 100   |
| (a)                                  | Aucun effet thermique observable |                               |       |       |       |       |                                  |       | 1980° | 2080° | 2085° | 2100° |
| (b)                                  | phase X non observable           | phase X facilement observable |       |       |       |       | phase X difficilement observable |       |       |       |       |       |
|                                      |                                  | 1900°                         | 1900° | 1900° | 1950° | 1950° | 2000°                            | 2050° | 2100° |       | 2100° |       |
| (température eutectoïde)             |                                  |                               |       |       |       |       |                                  |       |       |       |       |       |

Au voisinage de l'oxyde de lanthane il n'a jamais été possible d'obtenir un diagramme de diffraction caractéristique de la phase cubique X pure. Il n'en est pas de même en présence d'une plus grande quantité de zirconium. Ainsi l'échantillon contenant 25 mol %  $\text{ZrO}_2$  et 75 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  présente à  $1900^\circ\text{C}$  les seules raies de la structure cubique X. Ceci semble lié à l'abaissement de la température de la transformation  $\text{H} \rightarrow \text{X}$  par l'addition de zirconium.

La domaine d'homogénéité de la forme X

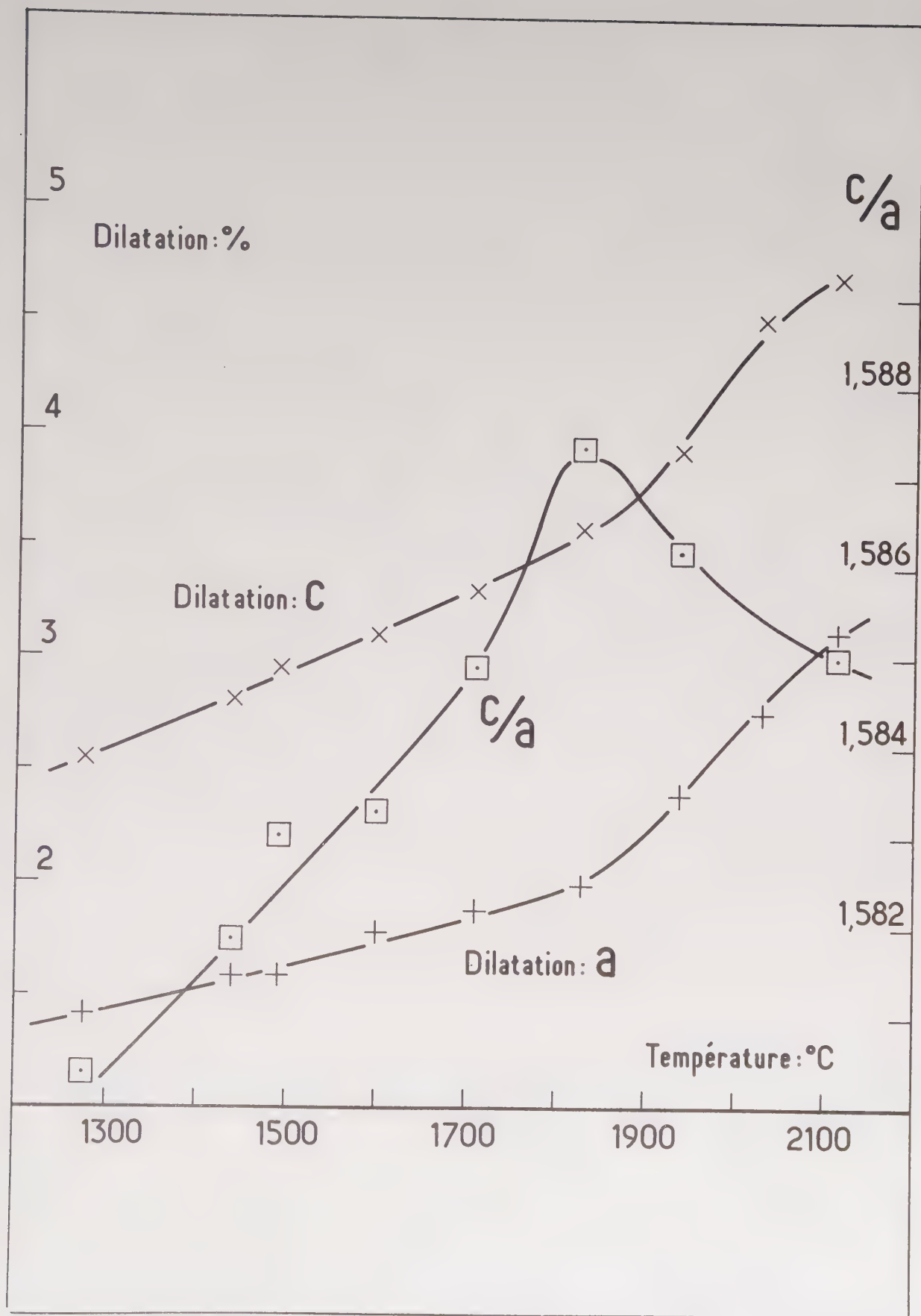


FIGURE 15 - Variations des paramètres hexagonaux de la solution 5 ZrO<sub>2</sub>-95 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température.



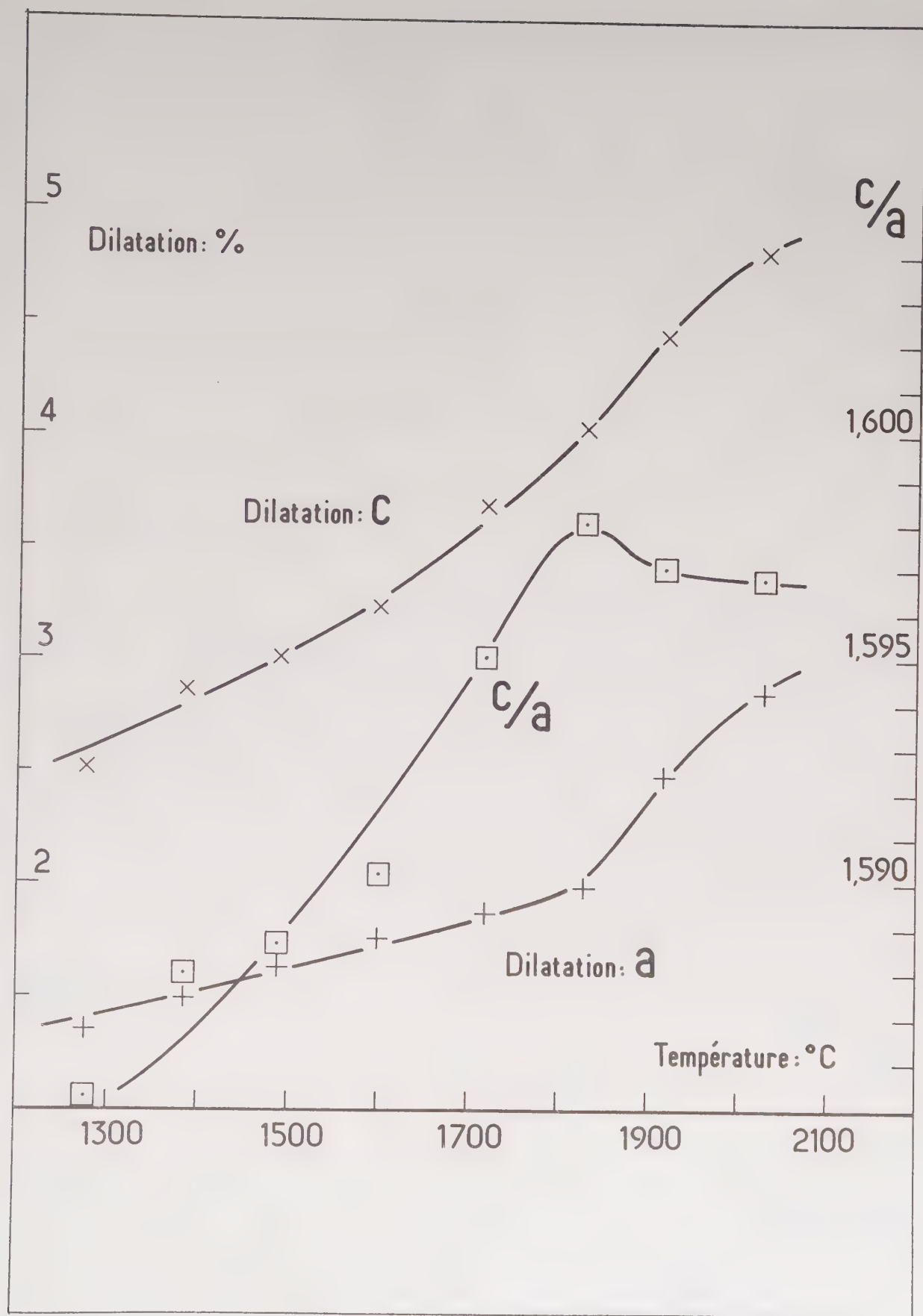


FIGURE 16 - Variation des paramètres hexagonaux de la solution 10 ZrO<sub>2</sub>-90 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température.



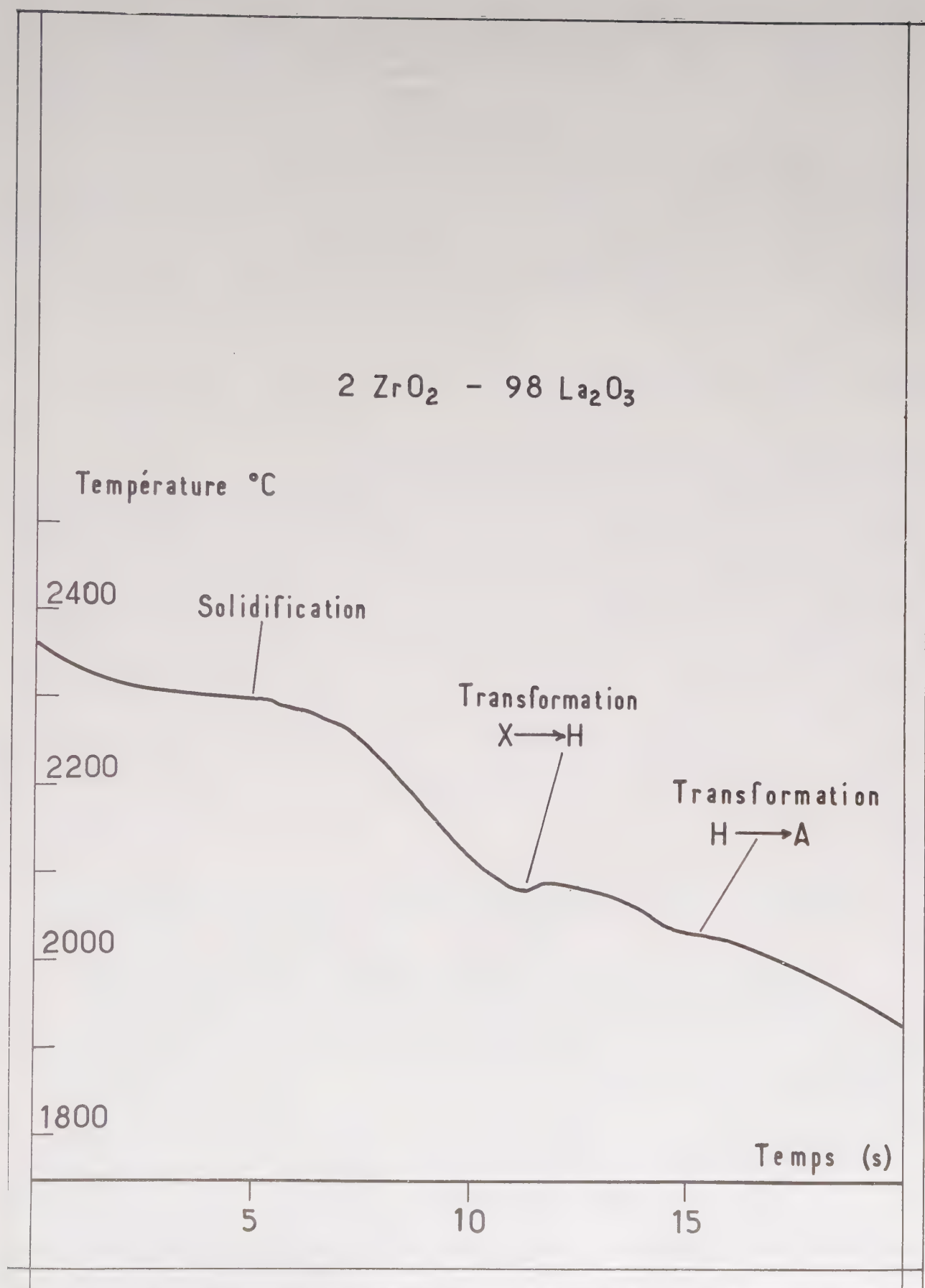


FIGURE 17' - Courbe d'analyse thermique de la solution  $2 \text{ ZrO}_2 - 98 \text{ La}_2\text{O}_3$ .



s'étend depuis l'oxyde de lanthane pur jusqu'aux compositions dont la teneur en zircone est comprise entre 25 et 30 molécules pour cent. L'examen des produits trempés au point de fusion (cf.1-1-3) vient confirmer ce dernier résultat.

Par ailleurs la transformation  $X \rightarrow H$  se traduit par l'apparition d'un effet thermique de forte intensité sur les courbes de refroidissement des solutions solides un peu au-dessous de  $2100^{\circ}\text{C}$  (Figure 17 et tableau IV). Au-delà de la concentration 5 mol %  $\text{ZrO}_2$  l'anomalie thermique s'étale tout au long du domaine biphasé  $X + H$  et n'apparaît plus aussi nettement que précédemment.

1 - 1 - 3 - Effets de la trempe sur la nature des solutions solides obtenues à température ambiante.

Toutes les solutions solides de haute température susceptibles de présenter la forme cubique centrée X (de 0 à 30 mol %  $\text{ZrO}_2$ ), ont subi une trempe énergétique au point de fusion par immersion dans l'eau. L'examen aux rayons X à la température ordinaire de tous ces produits trempés a révélé l'existence d'une phase unique de structure hexagonale du type  $\text{La}_2\text{O}_3$  (forme A). Le domaine d'homogénéité apparent de cette phase hexagonale s'étend de 0 à 30 mol %  $\text{ZrO}_2$  environ. Il apparaît donc que le domaine d'homogénéité de la phase trempée est beaucoup plus étalé que celui de la phase homologue A thermodynamiquement stable à haute température. La trempe au niveau de la fusion provoque par conséquent une transformation rapide de la variété cubique X en une forme hexagonale A. Cette forme est hors d'équilibre dans les solutions contenant de 15 à 30 mol %  $\text{ZrO}_2$  approximativement.

TABLEAU V - Effets de la trempe sur les phases de haute température (au voisinage immédiat du solidus) du système  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  (produits fondus au four solaire).

- (a) phases à l'équilibre au voisinage de la fusion
  - (b) phases obtenues après trempe à l'eau au point de fusion.
  - (c) phases obtenues après refroidissement dans l'air, après obturation du rayonnement solaire
- (en zone hachurée) zircone non stabilisée.

| Mol %<br>$\text{La}_2\text{O}_3$ | 10                                                                                  | 20      | 30      | 40      | 50            | 60      | 70      | 80    | 90 |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------------|---------|---------|-------|----|
| (a)                              | $C_1$                                                                               | $P+C_1$ | P       | $P+C_2$ | $C_2$         | $C_2+X$ | X       |       |    |
| (b)                              |  | $C_1$   | $P+C_1$ | P       | $P+C_2$       | $C_2$   | $C_2+A$ | A     |    |
| (c)                              |  | $C_1$   | $P+C_1$ | P       | $P + C_2 + A$ |         |         | $P+A$ | A  |

Sur le tableau V on a représenté les différents domaines d'existence des phases au voisinage du point de fusion tels qu'ils sont apparus tout d'abord à haute température même, ensuite après la trempe.

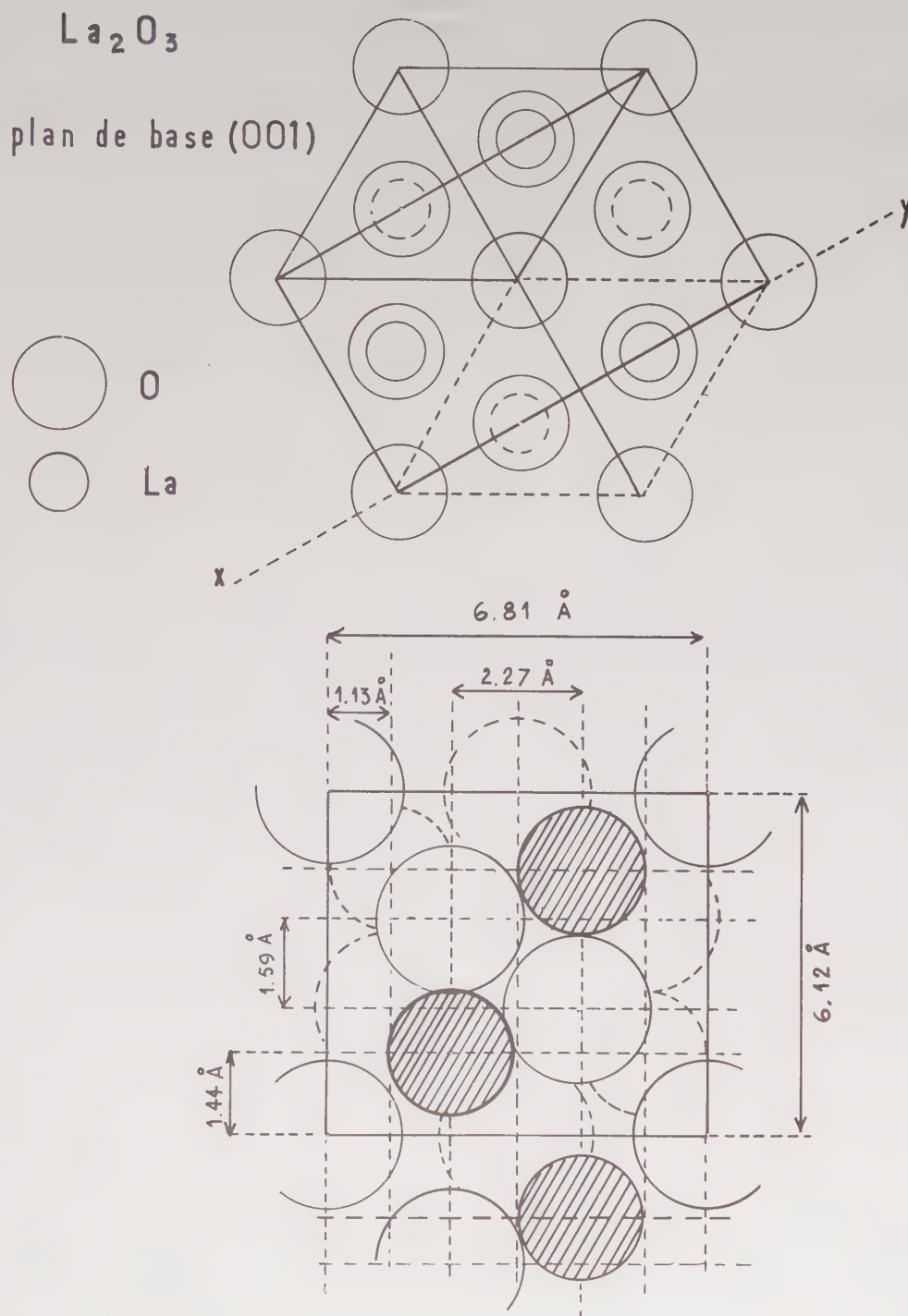
On a étudié à la température ordinaire l'évolution de la maille hexagonale des produits trempés en fonction de la composition. Les paramètres définis à partir des diagrammes de Debye Scherrer varient presque linéairement avec la concentration. Il apparaît que le paramètre "c" s'accroît lorsque la teneur en zircone augmente. Inversement le paramètre "a" décroît et les variations sont telles qu'elles impliquent une élévation du rapport c/a (tableau VI).

TABLEAU VI - Variation des paramètres hexagonaux (produits trempés à l'eau à partir du point de fusion)

| Mol % $\text{Ln}_2\text{O}_3$        |                 | 75    | 80                | 85    | 90                | 95    | 97,5  | 100               |
|--------------------------------------|-----------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------|-------------------|
| $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ | $a(\text{\AA})$ | 3,890 | 3,89 <sub>5</sub> | 3,910 | 3,92 <sub>2</sub> | 3,930 |       | 3,937             |
|                                      | $c(\text{\AA})$ | 6,152 | 6,152             | 6,150 | 6,147             | 6,142 |       | 6,13 <sub>2</sub> |
|                                      | c/a             | 1,582 | 1,579             | 1,574 | 1,567             | 1,563 |       | 1,557             |
| $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ | $a(\text{\AA})$ |       | 3,801             | 3,811 | 3,819             | 3,923 | 3,825 | 3,828             |
|                                      | $c(\text{\AA})$ |       | 6,059             | 6,041 | 6,029             | 6,014 | 6,008 | 6,995             |
|                                      | c/a             |       | 1,594             | 1,585 | 1,579             | 1,573 | 1,571 | 1,566             |

La substitution des ions tétravalents  $\text{Zr}^{++++}$  aux ions trivalents  $\text{La}^{+++}$  suppose un accroissement du rapport entre le nombre des ions oxygène et le nombre de cations. Les ions nouveaux ne peuvent s'insérer dans la maille élémentaire hexagonale ; on doit donc envisager le déplacement de certains cations de leur site et la création d'un réseau de lacunes cationiques, le réseau anionique demeurant inchangé. Compte-tenu de l'importante variation dimensionnelle entre les rayons ioniques de  $\text{Zr}^{++++}$  et de  $\text{La}^{+++}$ , cette transformation du réseau cristallin correspondant à une dilatation de la maille selon l'axe sénnaire et à une contraction dans le plan perpendiculaire à cet axe.

Sur le modèle de la maille hexagonale de l'oxyde de lanthane proposé par L. PAULING (figure 18), on observe l'existence dans le plan de symétrie (110), d'un groupe cruciforme constitué de deux atomes de lanthane et de deux atomes d'oxygène, situé au centre d'un polyèdre de huit atomes d'oxygène régulièrement répartis autour de ce groupe



Coupe selon l'axe x-y normale au plan (001)  
en grisé : La

FIGURE 18 - Représentation de la maille hexagonale de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .



cruciforme. Lorsque l'on substitue des ions  $Zr^{++++}$  aux ions  $La^{+++}$  les lacunes cationiques qui en résultent se répartissent statistiquement au sein des groupes considérés. On peut en première hypothèse relier les variations paramétriques des mailles des solutions solides  $x ZrO_2 \cdot (1-x) La_2O_3$  aux deux phénomènes suivants:

- la réduction de la distance interatomique cation-oxygène du groupe cruciforme qui expliquerait la diminution du paramètre "a"
- la rotation du groupe cruciforme provoquée par un nouvel équilibre des forces d'attraction et de répulsion auquel on attribue la dilatation du paramètre "c".

## 1 - 2 - Diagramme de solidification partiel - Eutectique $E_1$ .

Les courbes de refroidissement de l'analyse thermique des différentes compositions de produits riches en sesquioxides ont permis d'établir le diagramme de solidification du système dans le domaine des concentrations concerné. L'addition d'une quantité de zircone à l'oxyde de lanthane abaisse progressivement les températures de solidification depuis la fusion de  $La_2O_3$  à  $2310^\circ C$  (45) jusqu'à l'eutectique  $E_1$  situé à  $2030^\circ C$  pour une composition de 37,5 mol %  $ZrO_2$ -62,5 mol %  $La_2O_3$  (figure 25). Au-delà de cette composition les températures de solidification s'élèvent au fur et à mesure que la teneur en zircone augmente jusqu'au maximum de réfractarité correspondant au point de fusion du zirconate de lanthane. Pour les solutions dont les compositions sont voisines et situées de part et d'autre de cet eutectique, les courbes de refroidissement présentent un effet thermique à une température constante, effet lié à la fin de solidification des produits. Le phénomène est observable sur tous les échantillons dont la concentration en zircone varie de 30 à 45 molécules pour cent. On définit ainsi les limites approchées du palier eutectique.

L'eutectique  $E_1$  est constitué de deux phases dont les caractéristiques structurales ont été déterminées par l'analyse aux rayons X.

- La première phase de composition limite 30 mol %  $ZrO_2$ -70 mol %  $La_2O_3$  possède une structure cubique centrée du type X. Cette phase a été décrite ci-dessus. Elle apparaît sur tous les diffractogrammes de haute température des produits de composition eutectique (figure 20).
- La deuxième phase de composition limite 45 mol %  $ZrO_2$ -55 mol %  $La_2O_3$  a une forme cubique centrée du type  $Tl_2O_3$  (phase  $C_2$ ). Le domaine d'homogénéité de cette phase se situe au voisinage de la composition équimoléculaire  $ZrO_2-La_2O_3$

et ne s'étend que sur une gamme des compositions très restreinte de quelques molécules pour cent. Elle n'existe que très près du solidus et se décompose très rapidement lorsque la température s'abaisse d'une centaine de degrés. l'existence de cette phase procède d'une solubilité totale des oxydes de zirconium et de lanthane. On a apparenté la structure cubique de cette phase à la structure cubique métastable de l'oxyde de lanthane à basse température. Ce phénomène serait induit par l'importante dissolution de zircon (50 mol %  $ZrO_2$ ) provoquant une contraction du rayon cationique moyen dans la maille résultante. Pour une solution  $xZrO_2 \cdot (1-x)La_2O_3$  le rayon ionique moyen  $\bar{r} = x \cdot r(Zr^{++++}) + (1-x)r(La^{+++})$ , soit la valeur  $\bar{r} = 1,02 \text{ \AA}$  pour  $ZrO_2 \cdot La_2O_3$  correspondant à une diminution de 10 % du rayon ionique du lanthane.

TABLEAU VII - Domaines de stabilité thermique des phases  $C_2$  homogènes pour  $ZrO_2-La_2O_3$ ,  $ZrO_2-Pr_2O_3$  et  $ZrO_2-Nd_2O_3$ .

| Mol % $Ln_2O_3$ | 45                   | 50                                   | 55                                   | 60                     |
|-----------------|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| $ZrO_2-La_2O_3$ | inexistante          | voisinage immédiat de la fusion      | inexistante                          |                        |
| $ZrO_2-Pr_2O_3$ | inexistante          | fusion<br>↑<br>2100°                 | fusion<br>↑<br>1700°<br>(eutectoïde) | fusion<br>↑<br>2000°   |
| $ZrO_2-Nd_2O_3$ | fusion<br>↑<br>2070° | fusion<br>↑<br>1440°<br>(eutectoïde) | fusion<br>↑<br>1850°                 | voisinage de la fusion |

Une quantité de zircon supérieure à 50 molécules pour cent ne peut se dissoudre complètement dans l'oxyde de lanthane, même au voisinage immédiat de la fusion. Il apparaît alors une phase nouvelle de structure cubique à faces centrées du type pyrochlore (phase P) coexistant avec la phase  $C_2$ . Le mélange de deux phases P et  $C_2$  constitue la composition péritectique du système  $ZrO_2-La_2O_3$ . Son point de fusion a été défini à 2050°C par l'analyse thermique, c'est à dire à une température légèrement supérieure au point de fusion du mélange eutectique  $E_1$  (figure 19). L'étendue du domaine péritectique est comprise en moyenne entre 50 et 60 mol. %  $ZrO_2$ .

1 - 2 - 1 - Effets de la trempe sur la nature des phases de composition eutectique et péritectique.

Le mélange eutectique constitué des deux

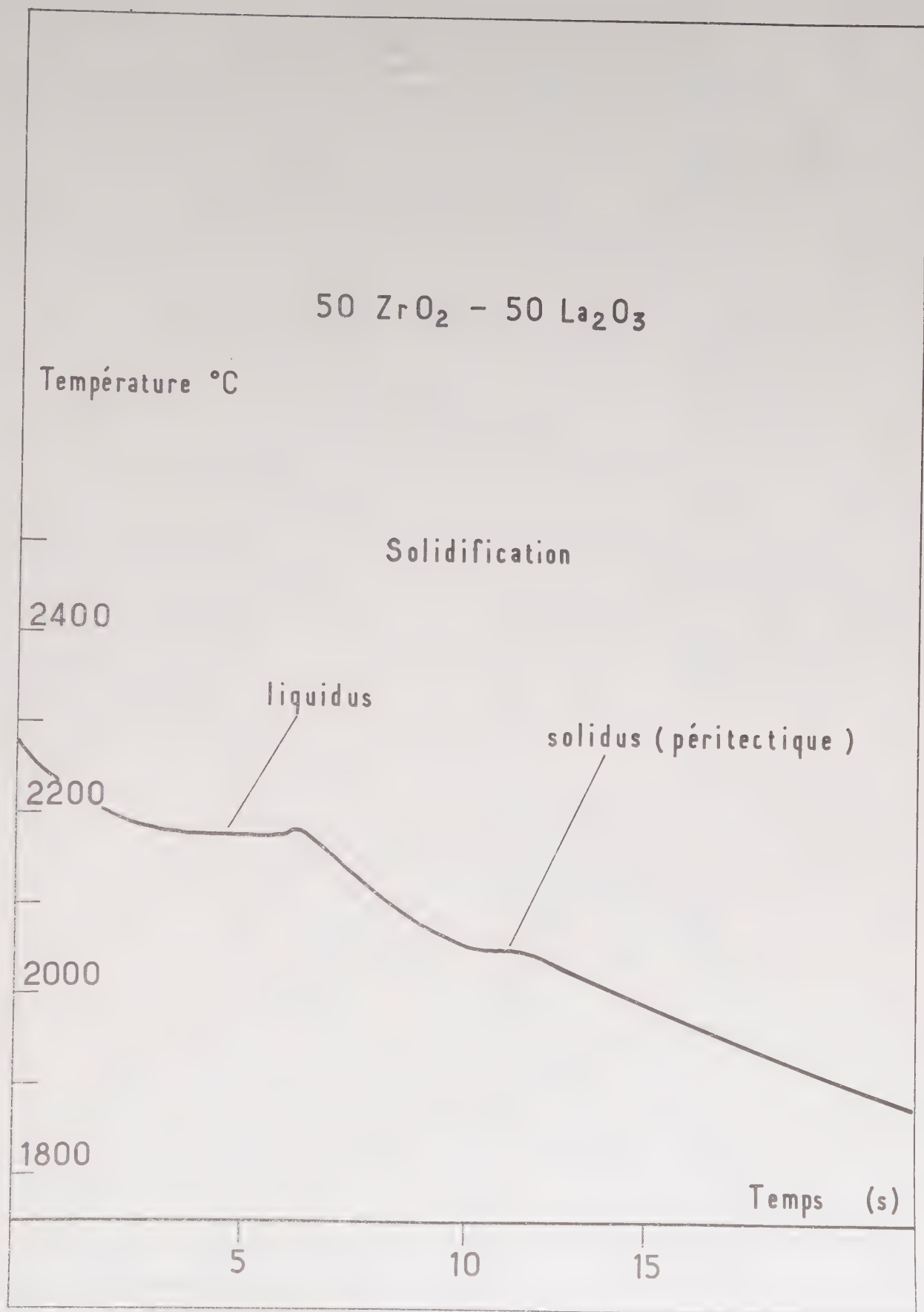


FIGURE 19 - Courbe d'analyse thermique de la solution  $50 \text{ ZrO}_2 - 50 \text{ La}_2\text{O}_3$ .



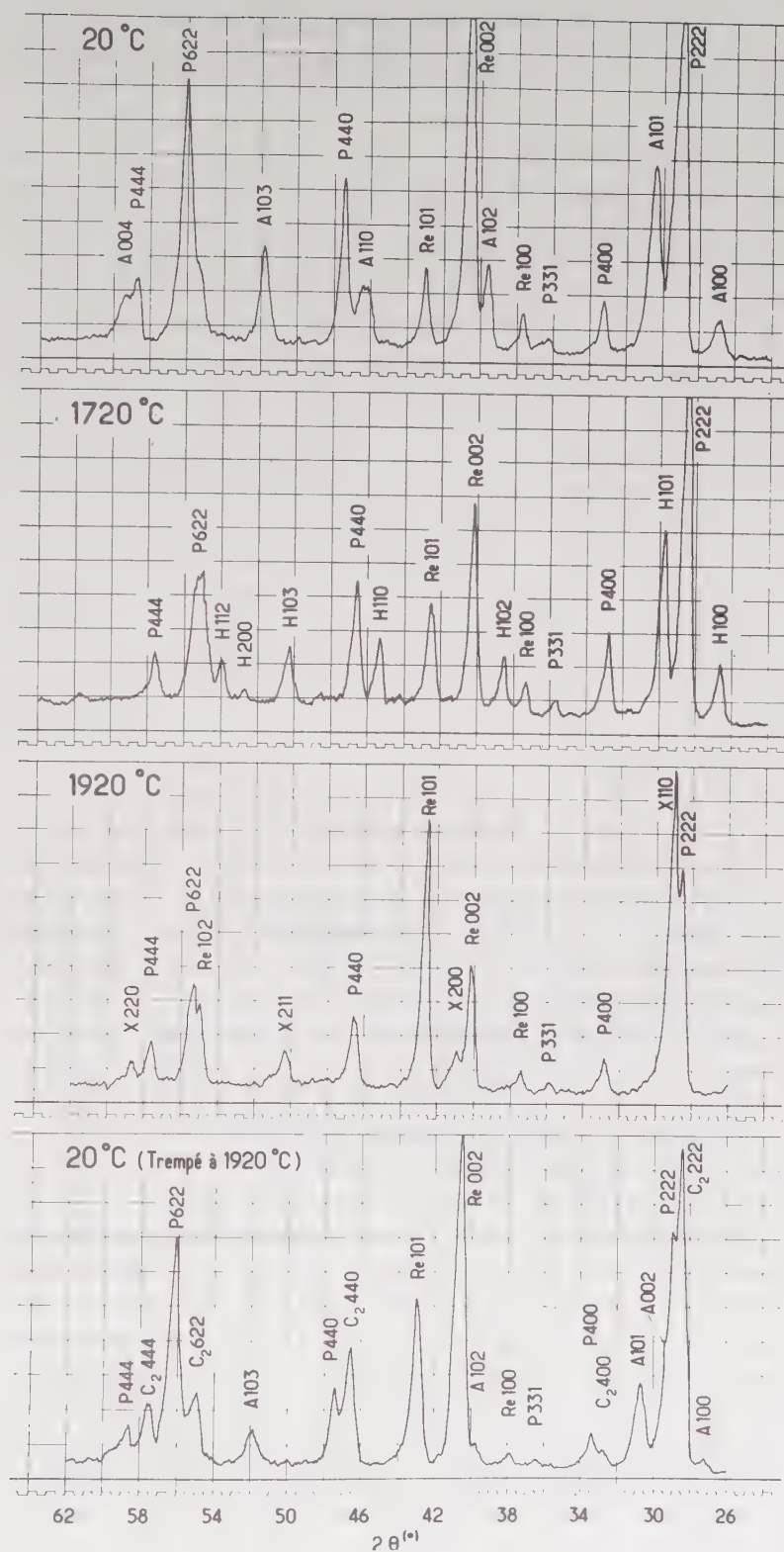


FIGURE 20 - Diagramme de poudre de haute température (CuKα) de la solution 40 ZrO<sub>2</sub>-60 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en milieu réducteur).



phases cubiques  $C_2$  et X ne peut être conservé à la température ambiante même au prix d'une trempe très rapide. Seule la phase  $C_2$  est obtenue à l'état métastable ; elle coexiste avec une phase hexagonale A que l'on peut considérer comme le produit de la phase X trempée.

Le mélange péritectique constitué des deux phases cubiques P et  $C_2$  se conserve à la température ambiante, mais exige une trempe vigoureuse. En effet le domaine de stabilité thermique de la phase  $C_2$  est relativement étroit et la qualité de la trempe est déterminante quant au résultat final après refroidissement. C'est ainsi qu'une trempe des produits de composition eutectique ou péritectique ou même une trempe du produit homogène en phase  $C_2$ , par refroidissement naturel dans l'air aboutit à la coexistence de trois phases (deux phases cubiques P et  $C_2$  et une phase hexagonale A) dont deux seulement (P et A) seraient thermodynamiquement stables à la température ordinaire (tableau V).

L'étude des paramètres des mailles cubiques à partir des diagrammes de poudre des produits trempés conduit aux résultats suivants (tableau VIII).

TABLEAU VIII - Variation des paramètres des mailles cubiques du système  $ZrO_2-La_2O_3$  en fonction de la composition (produits trempés) (Å)

| Mol % $La_2O_3$ | 10                | 15                | 20                | 24                 | 30                 | 33,3               | 40                 | 45                 | 50                 | 55                 | 60                 | 65                 |
|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Phase $C_1$     | 5,21 <sub>7</sub> | 5,25 <sub>0</sub> | 5,29 <sub>2</sub> | 5,29 <sub>5</sub>  |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
| Phase P         |                   |                   |                   | 10,76 <sub>4</sub> | 10,76 <sub>8</sub> | 10,80 <sub>6</sub> | 10,86 <sub>8</sub> |                    |                    |                    |                    |                    |
| Phase $C_2$     |                   |                   |                   |                    |                    |                    | 11,03 <sub>0</sub> | 11,03 <sub>0</sub> | 11,03 <sub>3</sub> | 11,03 <sub>3</sub> | 11,04 <sub>8</sub> | 11,04 <sub>6</sub> |

Dans le domaine du péritectique (environ 50 à 60 mol %  $ZrO_2$ ) les valeurs moyennes des paramètres des phases P et  $C_2$  sont respectivement 10,86<sub>7</sub> Å et 11,03<sub>0</sub> Å, soit un écart paramétrique moyen  $\Delta a = 0,16$  Å dû à la différence de composition des deux phases en question (phase P = 60 mol %  $ZrO_2$ -40 mol %  $La_2O_3$  ; phase  $C_2$  : 50 mol %  $ZrO_2$  - 50 mol %  $La_2O_3$ ).

On note une légère élévation du paramètre

tre de la maille  $C_2$  entre les domaines périctectique et eutectique. Cette dilatation de la maille, liée à l'augmentation de la teneur en oxyde de lanthane dans la phase homogène  $C_2$ , est très faible, de l'ordre de  $0,01 \text{ \AA}$  (paramètre moyen de la maille  $C_2$  dans le domaine périctectique  $\bar{a} = 11,03 \text{ \AA}$  : paramètre moyen dans l'eutectique  $\bar{a} = 11,047 \text{ \AA}$ ).

### 1 - 3 - Décomposition du type eutectoïde de la phase $C_2$ et de la phase X

#### 1 - 3 - 1 - Cas de la phase $C_2$ .

L'examen aux rayons X à haute température des échantillons de produit dont la composition se situe entre 55 et 30 mol %  $ZrO_2$  met en évidence l'apparition de la phase  $C_2$  au-dessus de  $1950^\circ\text{C}$ , quelle que soit la concentration. Cette température correspond au palier eutectoïde, limitant le domaine de stabilité thermique de la phase cubique  $C_2$  (figure 25). Le paramètre de la maille cubique  $C_2$  pour le produit contenant 55 mol %  $ZrO_2$  est  $11,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$  à  $2000^\circ\text{C}$ . La dilatation de la maille  $C_2$  à cette température calculée par rapport au paramètre déterminé à  $20^\circ\text{C}$  (tableau VIII) est voisine de 1,80 %.

La phase cubique  $C_2$  homogène se décompose selon un processus eutectoïde à  $1950^\circ\text{C}$  et au voisinage de la composition 48 mol %  $ZrO_2$ -52 mol %  $La_2O_3$ .

Le mélange eutectoïde existant au-dessus de  $1950^\circ\text{C}$  est constitué par la phase cubique à faces centrées P de structure pyrochlore (composition voisine de 60 mol %  $ZrO_2$ -40 mol %  $La_2O_3$ ) et par la phase cubique centrée de type X (composition approximative : 28 mol %  $ZrO_2$ -72 mol %  $La_2O_3$ ).

Le domaine de coexistence des deux phases P et X n'a pu être décelé sur les diagrammes de Debye-Scherrer que pour des produits ayant une teneur en oxyde de lanthane supérieure à 55 molécules pour cent. Cela s'explique d'une part par l'augmentation quantitative de la phase pyrochlore dans le mélange eutectoïde et de l'autre par l'étroitesse du domaine de stabilité thermique de ce mélange dont nous avons défini les limites entre  $1900^\circ$  et  $1950^\circ\text{C}$ .

Le paramètre de la maille de structure cubique X est déterminé avec une assez bonne précision sur un échantillon du mélange eutectoïde contenant 60 mol %  $La_2O_3$ . On a trouvé  $a = 4,40 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Cette valeur correspondrait à un produit de composition 28 mol %  $ZrO_2$ -72 mol %  $La_2O_3$ , limite de la solution solide de zircone dans l'oxyde de lanthane

à 1900°C. L'ordre de grandeur est sensiblement le même que celui défini par ailleurs (46) pour la maille cubique X du composé  $\text{LaYbO}_3$  à haute température. Le rayon ionique moyen dans ce cas est  $\bar{r} = 1,00 \text{ \AA}$ , dans le cas nous concernant le rayon ionique  $\bar{r} = 1,08 \text{ \AA}$ .

#### 1 - 3 - 2 - Cas de la phase X.

On a mis en évidence dans le diagramme de phase  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  une deuxième transformation du type eutectoïde relative à la décomposition de la phase cubique X homogène en-dessous de 1900°C, pour une composition 28 mol %  $\text{ZrO}_2$ -72 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Le palier eutectoïde correspondant s'étend de la composition 62 mol %  $\text{ZrO}_2$ -38 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  à la composition 20 mol %  $\text{ZrO}_2$ -80 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$ . La phase homogène X se décompose en deux phases de structure cubique type pyrochlore (solution solide limite de l'oxyde de lanthane dans le zirconate de lanthane à 1900°C) et de structure hexagonale du type H (solution solide limite de la zircone dans l'oxyde de lanthane à 1900°C).

#### 1 - 4 - Le composé zirconate de lanthane.

##### 1 - 4 - 1 - Stabilité thermique du composé et de ses solutions solides.

Les travaux réalisés par analyse thermique sur des produits de diverses compositions au voisinage de celle du zirconate de lanthane ont révélé:

- a) l'existence d'un point de fusion congruent pour  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (figure 21).
- b) l'abaissement de la réfractairité des produits de part et d'autre de la composition stoechiométrique  $2 \text{ ZrO}_2 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$  (figure 22).
- c) L'existence d'un eutectique pour la composition 74 mol %  $\text{ZrO}_2$ -26 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  à 2220°C. L'effet thermique se produisant au niveau du palier eutectique correspondant apparait pour les produits dont les teneurs en  $\text{La}_2\text{O}_3$  sont comprises entre 24 et 30 molécules pour cent.

##### 1 - 4 - 2 - Domaine d'homogénéité de la phase de type pyrochlore à haute température.

L'étendue du domaine de la phase de type pyrochlore homogène est en général assez difficile à préciser d'une façon rigoureuse. En effet les raies de surstructuration obtenues sur les diagrammes de diffraction X à haute température et caractérisant la phase ordonnée, diminuent d'intensité au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la composition stoechiométrique  $2 \text{ ZrO}_2 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ . On observe le même phénomène lorsque l'on monte

en température. Dans le cas présent, la détermination du domaine d'homogénéité de la phase "zirconate de lanthane" à haute température est facilitée par l'existence d'une transition discontinue entre la phase désordonnée de la solution solide cubique du type fluorine et de la phase ordonnée du type pyrochlore, cette transition est accompagnée de l'apparition d'un très large domaine biphasé  $P + C_1$ .

Les données de l'analyse radiocristallographique à haute température ont permis de définir l'étroitesse du domaine d'homogénéité. Le composé défini  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  dissout environ 7 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  à  $2000^\circ\text{C}$  et 6 mol % de  $\text{ZrO}_2$  à  $1950^\circ\text{C}$ . Ces valeurs correspondent aux maxima observés pour la solubilité des deux oxydes.

Les valeurs des paramètres de la maille du zirconate de lanthane et de ses solutions solides, obtenues à partir des diagrammes de Debye-Scherrer des produits trempés (tableau VIII) s'accordent avec les résultats précédemment publiés (29). On a déterminé une évolution des paramètres de la maille cubique en fonction de la température pour le composé  $2 \text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  (figure 33).

1 - 4 - 3 - Transition entre les solutions solides de la zircone et la phase du type pyrochlore du zirconate de lanthane.

L'important écart dimensionnel entre les rayons ioniques de  $\text{La}^{+++}$  ( $1,14 \text{ \AA}$ ) et de  $\text{Zr}^{++++}$  ( $0,79 \text{ \AA}$ ) permet de prévoir une faible solubilité mutuelle des oxydes de lanthane et de zirconium. Nous avons défini pour différentes températures, les limites de solubilité et déterminé l'étendue du domaine de coexistence des phases des types fluorine et pyrochlore.

Sur des produits contenant respectivement 7,5 - 10 - 15 et 20 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  nous avons suivi l'évolution des diagrammes de diffraction X en fonction de la température jusqu'à la disparition de la phase pyrochlore (figure 24). Il est apparu ainsi que la solubilité de l'oxyde de lanthane dans la zircone décroît très rapidement lorsque la température s'abaisse. En-dessous de  $1950^\circ\text{C}$ , la phase cubique fluorine cesse d'exister ; on assiste alors à une transformation du type eutectoïde de cette phase en deux phases, l'une quadratique Q, l'autre pyrochlore P. Le point eutectoïde est voisin de 93 mol %  $\text{ZrO}_2$ -7 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Pour des produits riches en zircone, les problèmes relatifs aux éventuels écarts à la stœchiométrie de cet oxyde peuvent se poser. A cet égard et dans le but de rechercher une

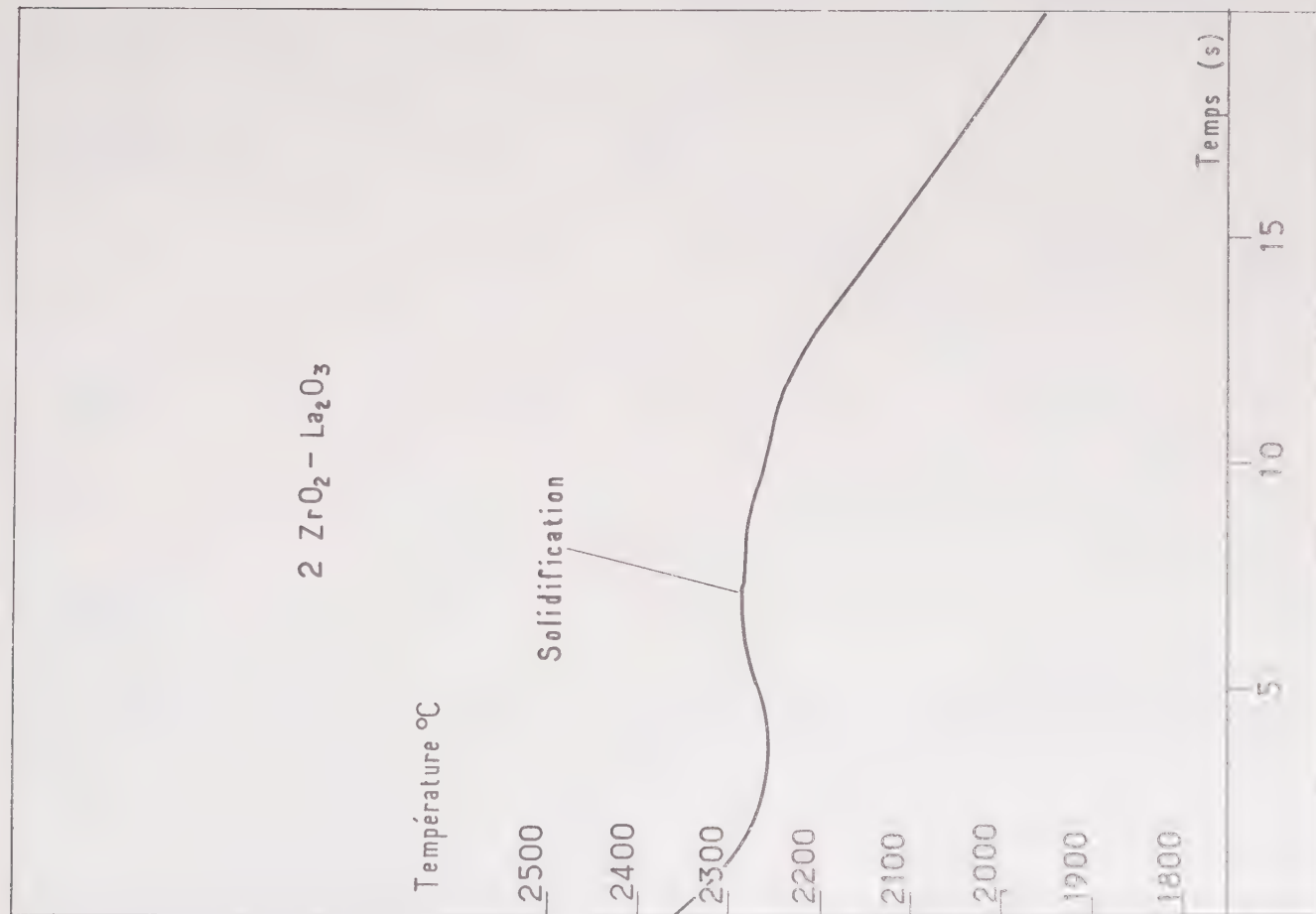


FIGURE 21 - Courbe d'analyse thermique du zirconate de lanthane.

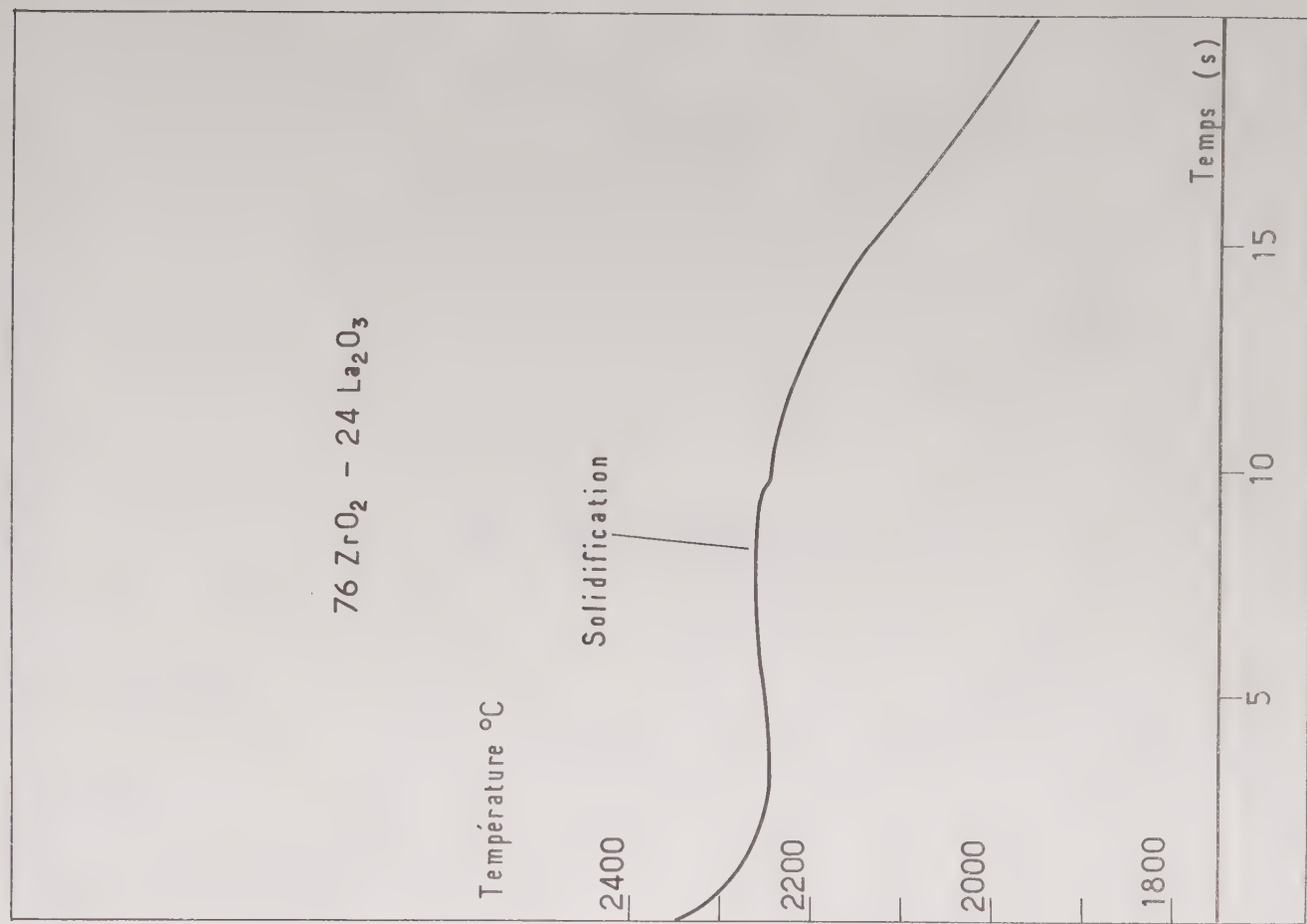


FIGURE 22 - Courbe d'analyse thermique de la solution  $76 \text{ ZrO}_2 - 24 \text{ La}_2\text{O}_3$ .



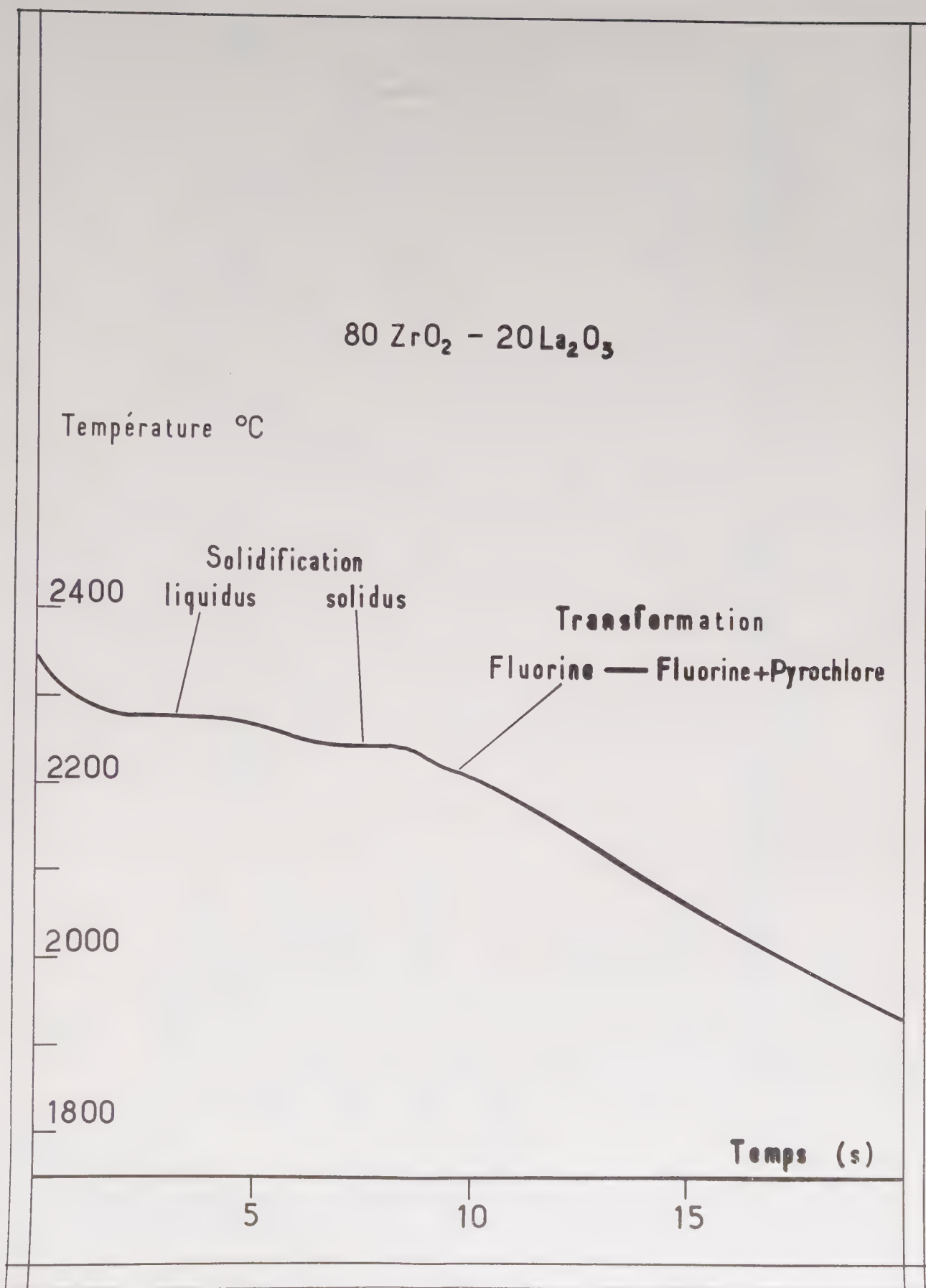


FIGURE 23 - Courbe d'analyse thermique de la solution  $80 \text{ ZrO}_2 - 20 \text{ La}_2\text{O}_3$ .



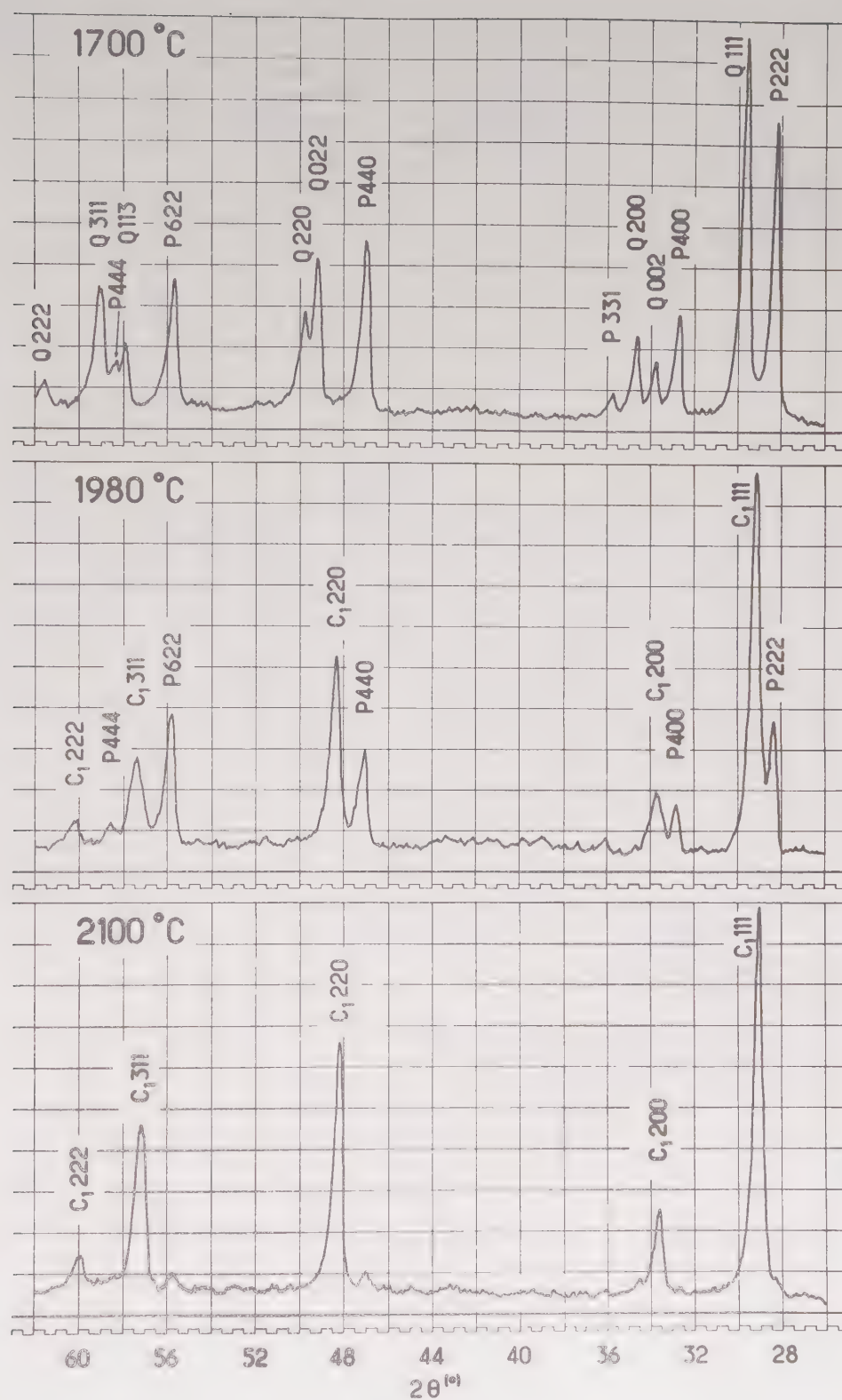


FIGURE 24 - Diagrammes de poudre de haute température (CuKα) de la solution 90 ZrO<sub>2</sub>-10 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (milieu réducteur).



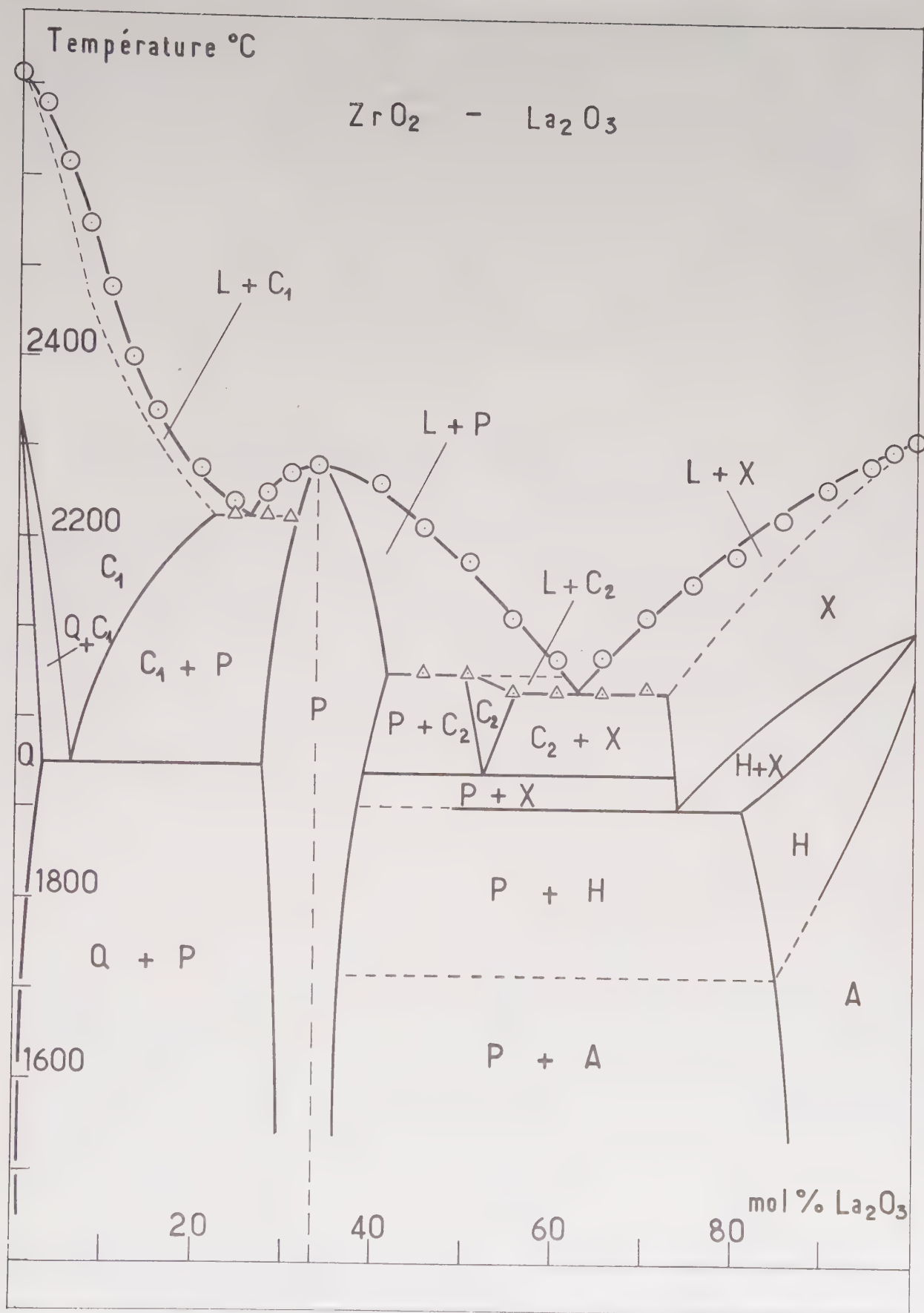


FIGURE 25 - Diagramme de solidification et diagramme des phases de haute température du système  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ .



incidence de ce phénomène sur la transformation eutectoïde de la phase  $C_1$ , les études en diffraction X haute température ont été réalisées en milieu réducteur ( $H_2 + He$ ) puis en milieu neutre ( $He$ ). Les résultats, dans les deux cas sont voisins (cf. chapitre III - 6-2). La transformation cubique  $C_1 \rightarrow$  cubique P apparaît dans certains cas sur les courbes de refroidissement (figure 23).

Le mélange eutectoïde quadratique + pyrochlore existe sur une gamme de compositions très étendue. (figure 25). A  $1700^\circ C$  par exemple, on a pu vérifier que le taux d'oxyde de lanthane dans la zirconne quadratique était seulement de 0,75 mol %  $La_2O_3$ .

## 2 - LE SYSTEME ZIRCONNE-OXYDE DE PRASEODYME.

L'étude du système zirconne-oxyde de praséodyme est réalisée à haute température au moyen de l'analyse thermique dans l'air et de la diffraction X haute température en milieu réducteur. Les phénomènes régissant l'état d'oxydation de l'oxyde de praséodyme traité en milieu oxydant appellent certaines observations, concernant l'équilibre entre cations  $Pr^{++++}$  et  $Pr^{+++}$  et son incidence sur la représentation du diagramme de phases. On traite de ces problèmes dans le chapitre V. Dans l'étude ci-dessous on examine les solutions solides de la zirconne dans le sesquioxyde de praséodyme à haute température, l'eutectique du système avec les réserves particulières qui s'imposent à l'oxyde de praséodyme et enfin le zirconate de praséodyme et ses solutions.

Tous les échantillons de produits analysés sont préparés à partir d'un mélange de zirconne et d'oxyde de praséodyme (ce dernier est préalablement réduit sous hydrogène à  $900^\circ C$ ), l'ensemble étant fondu au four solaire dans l'air. L'échantillon obtenu présente le plus souvent une coloration brun-noir caractéristique d'un produit contenant une certaine quantité d'ions  $Pr^{++++}$ . A noter par ailleurs que tous les examens aux rayons X à haute température sont précédés d'un recuit du produit fondu, en milieu réducteur et à  $1600^\circ C$  pendant quelques minutes. Cette opération présente deux effets concomittents:

- la réduction de l'oxyde de praséodyme
- la destruction de l'effet de trempe.

### 2 - 1 - Les solutions solides de la zirconne dans le sesquioxyde de praséodyme.

Rappelons que le polymorphisme du sesquioxyde de praséodyme étudié par FOEX et TRAVERSE (70), (71) est caractérisé

comme pour le sesquioxyde de lanthane par trois variétés allotropiques : hexagonale A, stable depuis la température ambiante jusqu'à 2050°C, hexagonale H, existant sur une centaine de degrés et cubique X au voisinage de la fusion (température de fusion : 2295°C) (120).

Le sesquioxyde de praséodyme dissout une faible quantité de zircone variable avec la température. L'examen aux rayons X à haute température de l'échantillon 5 mol %  $\text{ZrO}_2$ -95 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  fait apparaître une solubilité complète des deux oxydes au-delà de 1600°C. Le retour progressif à la température ambiante, hors de tout effet de trempe permet de mettre en évidence la limite de solubilité par l'observation sur le diagramme de diffraction d'un certain nombre de raies nouvelles, de faible intensité, indexées dans le système cubique type  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

L'augmentation de la teneur en zircone tend rapidement à saturer en cations  $\text{Zr}^{+++}$  la maille hexagonale de l'oxyde de praséodyme. Ainsi une addition de 10 mol % de zircone ne sera totalement dissoute dans l'oxyde support ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ) qu'au voisinage de 1950°C.

La transformation entre les variétés hexagonales A et H mise en évidence pour le sesquioxyde pur, n'a pas pu être observée sur les solutions solides des oxydes de zirconium et de praséodyme. La température de cette transformation est en effet très élevée et de plus le domaine d'homogénéité de la phase considérée est probablement très étroit. Les mesures de paramètres se sont avérées trop incertaines dans ces conditions opératoires, compte-tenu de l'intense volatilisation préférentielle de l'oxyde de praséodyme au-dessus de 2000°C.

La phase hexagonale H des solutions considérées (contenant 5 et 10 mol %  $\text{ZrO}_2$ ) se transforme en une phase cubique X très près de la température de fusion. Dans la première partie de ce chapitre concernant l'étude du système  $\text{ZrO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  nous avons évoqué les difficultés opératoires rencontrées lors de l'examen des solutions solides cubiques du type X. Pour des raisons analogues il n'a pas été possible de mettre en évidence un domaine homogène pour cette phase qui apparaît sur les diagrammes de diffraction X en présence d'un reste de la phase hexagonale dont elle est issue. Par contre si l'on enrichit la solution de base en zircone (15 mol %  $\text{ZrO}_2$  au moins) on constate que l'examen de la phase cubique X est plus facile. On attribue ce phénomène à un abaissement de la température d'apparition de la phase X provoquée par une dissolution importante de zircone (tableau IX). C'est au niveau de la composition 20 mol %  $\text{ZrO}_2$ -80 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  que les raies

de diffraction de la phase X apparaissent les plus intenses. Ainsi on a pu estimer à une concentration en zirconie légèrement supérieure à 20 mol %, l'étendue du domaine de la phase X homogène (figure 26).

TABLEAU IX - Températures (t°C) d'apparition de la phase cubique X dans les solutions solides  $ZrO_2-Pr_2O_3$  et  $ZrO_2-Nd_2O_3$ .

(a) analyse thermique  
(b) diffraction X à haute température

| Mol % $\text{Ln}_2\text{O}_3$        |     |                                  |            |                                                                    |       |            |       |             |                                  |       |       |
|--------------------------------------|-----|----------------------------------|------------|--------------------------------------------------------------------|-------|------------|-------|-------------|----------------------------------|-------|-------|
|                                      |     | 60                               | 65         | 70                                                                 | 75    | 80         | 85    | 90          | 95                               | 97,5  | 100   |
| $\text{ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$ | (a) | pas d'effet thermique observable |            |                                                                    |       | eutectoïde |       |             | phase homogène                   |       |       |
|                                      |     |                                  |            |                                                                    |       | 1980°      | 2040° | 2000°       | 2075°                            | 2100° | 2150° |
|                                      | (b) | non obs.                         | eutectoïde |                                                                    |       |            |       |             | phase X difficilement observable |       |       |
|                                      |     |                                  | 2050°      | 2050°                                                              | 2050° | 2050°      | 2080° | 2100°       |                                  |       |       |
| $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ | (a) | pas d'effet thermique observable |            |                                                                    |       | 2150°      | 2155° | 2170°       | 2180°                            | 2180° | 2200° |
|                                      | (b) | eutectoïde                       |            |                                                                    |       |            |       | 2100° 2150° |                                  | 2200° | 2200° |
|                                      |     | phase X non observable           |            | phase X observée au voisinage de la fusion de l'eutectique (2115°) |       |            |       |             |                                  |       |       |

L'effet de la trempe au moment de la fusion dans l'air des produits pouvant présenter une structure cubique X donne lieu à l'apparition :

- d'une phase homogène hexagonale A pour les produits contenant moins de 7,5 mol %  $ZrO_2$ .
- de deux phases, hexagonale A et cubique (probablement du type à faces centrées) pour les produits plus riches en zirconie (concentration en zirconie > 7,5 mol %).

Deux remarques s'imposent à cet égard :

- tout d'abord on constate que dans l'hypothèse où la phase X existe à haute température dans les produits traités à l'air, cette phase se transforme dans certains cas en une phase hexagonale A. L'hypothèse de l'existence de la phase X en question semble bien confirmée par les résultats de l'analyse thermique (tableau IX et figures 27 et 28).
- de la deuxième remarque il ressort que le domaine homogène de la phase hexagonale A trempée est plus petit que le domaine d'homogénéité de la phase homologue A du système  $ZrO_2-Pr_2O_3$ . On attribue cet état de fait à la présen-

ce d'ions nouveaux  $\text{Pr}^{++++}$  dans les produits traités à l'air (cf. chapitre V - 2)

## 2 - 2 - Diagramme de solidification partiel - Eutectique.

On a déterminé par l'analyse thermique les températures de solidification dans l'air des diverses solutions zircone-oxyde de praséodyme (figure 29). On note :

- un abaissement de la réfractarité des solutions avec l'augmentation de la teneur en zircone depuis l'oxyde de praséodyme pur (2295°C) jusqu'au minimum 2090°C pour la composition initiale 30 mol %  $\text{ZrO}_2$ -70 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Ce minimum correspond à la température de solidification de l'eutectique.
- une élévation de la réfractarité pour toutes compositions depuis l'eutectique jusqu'au point de fusion de la zircone (2710°C).
- des effets thermiques relatifs à la fin de solidification du mélange eutectique à 2090°C sont observables pour les produits dont la teneur en zircone varie de 15 à 35 molécules pour cent.

Les résultats acquis concernent plus précisément le système  $\text{Pr}^{+++} . (\text{Pr}^{++++} . \text{Zr}^{++++}) . \text{O}^{--}$ . On a pu déterminer par ailleurs au moyen de l'analyse gravimétrique (cf. chapitre V-2) les écarts à la forme stoechiométrique  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  de l'oxyde de praséodyme engagé dans la zircone et traité dans l'air au point de fusion (tableau X). Ces écarts stoechiométriques ne sont généralement pas très élevés et ne paraissent pas perturber considérablement les températures de solidification des solutions  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Pr}_2\text{O}_3$  dont on a estimé les valeurs au moyen de la diffraction X en milieu réducteur (figure 30)

TABLEAU X - Ecart à la forme stoechiométrique  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  de l'oxyde de praséodyme engagé dans la zircone et traité dans l'air au point de fusion.

| Mol % $\text{ZrO}_2$ | 0     | 2,5  | 5     | 10   | 15   | 20   | 25    | 30    | 35    | 40   | 45   | 50   |
|----------------------|-------|------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|
| x                    | 0,03  | 0,09 | 0,12  | 0,13 | 0,15 | 0,16 | 0,16  | 0,166 | 0,162 | 0,15 | 0,14 | 0,11 |
| Mol % $\text{ZrO}_2$ | 55    | 60   | 65    | 70   | 75   | 80   | 85    | 90    | 95    | 98   | 99   |      |
| x                    | 0,074 | 0,06 | 0,034 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,014 | 0,02  | 0,04  | 0,08 | 0,22 |      |

Par l'examen radiocristallographique à très haute température des échantillons contenant 25, 30 et 35 mol %  $\text{ZrO}_2$  on a mis en évidence (figure 26) l'existence d'un mélange eutectique constitué par :

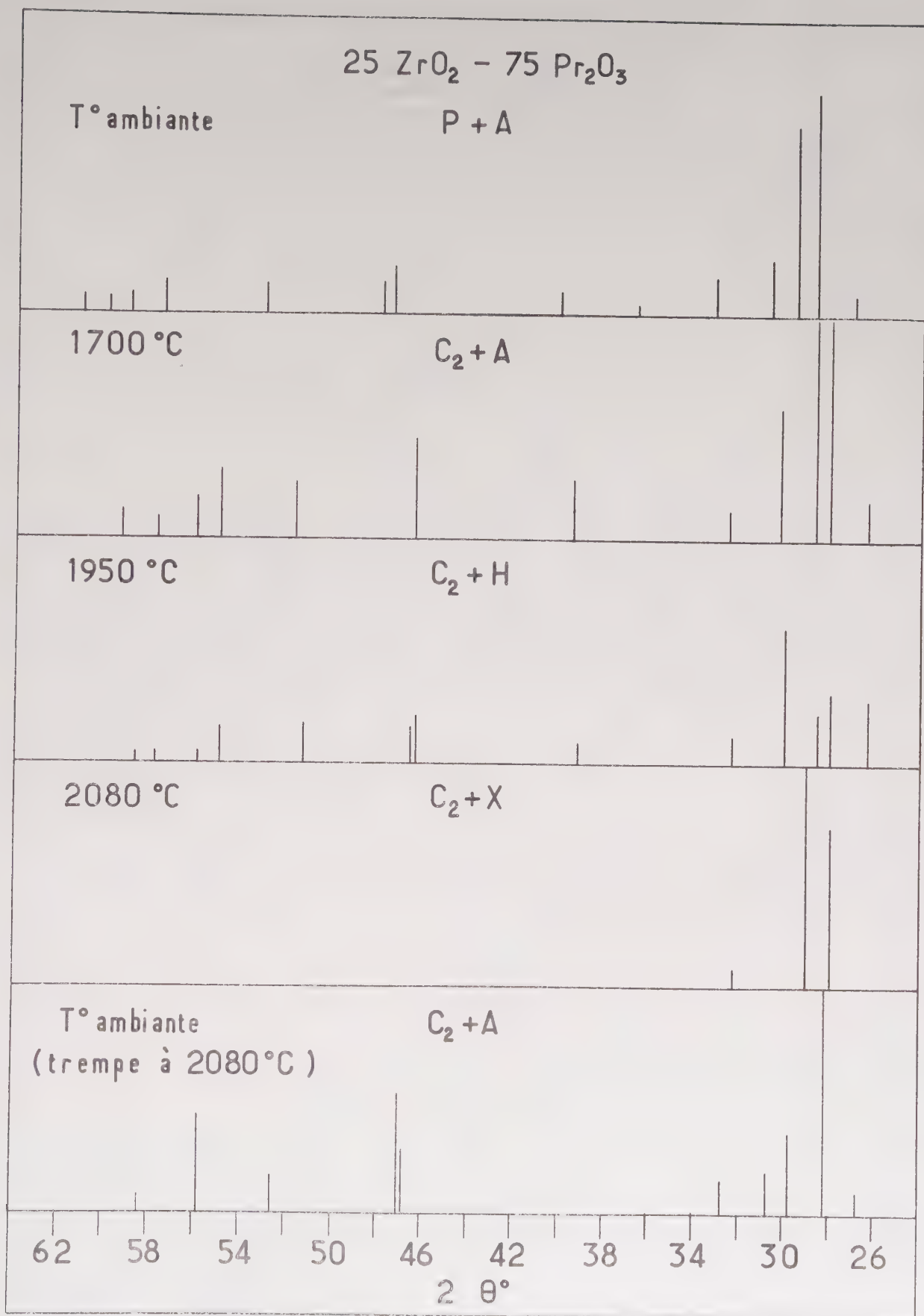


FIGURE 26 - Diagramme de poudres de haute température de la solution  $25 \text{ ZrO}_2 - 75 \text{ Pr}_2\text{O}_3$ .





FIGURE 27 - Courbe d'analyse thermique de l'oxyde de praséodyme dans l'air.

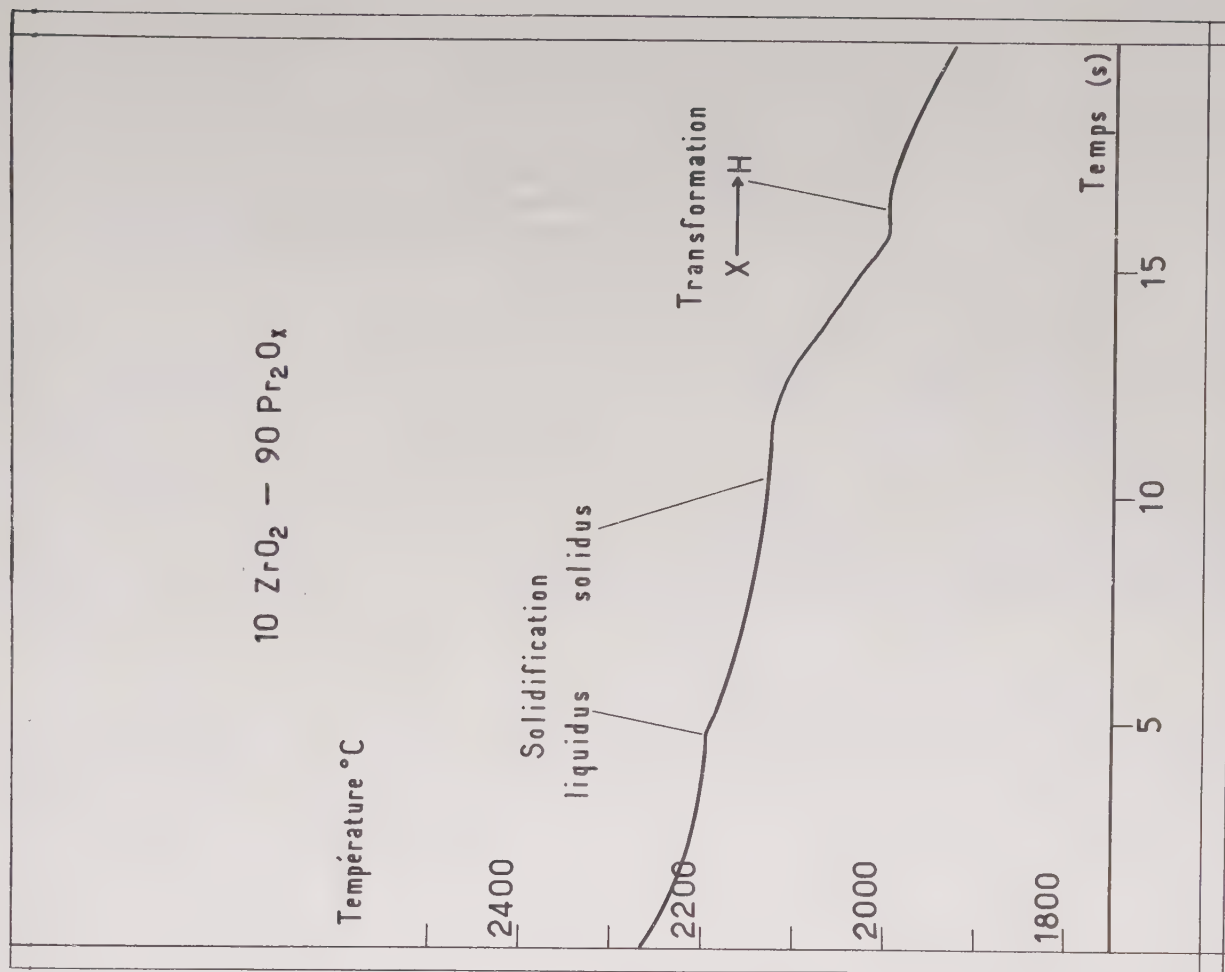


FIGURE 28 - Courbe d'analyse thermique de la solution 10  $\text{ZrO}_2$  - 90  $\text{Pr}_2\text{O}_x$ .



- une phase de composition 22 mol %  $\text{ZrO}_2$ -78 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  présentant une structure cubique X.
- une phase de composition 38 mol %  $\text{ZrO}_2$ -62 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  admettant une variété cubique du type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ .

Les observations effectuées directement dans la chambre haute température du diffractographe permettent d'évaluer à 2150°C le point de fusion du produit, ce qui correspond sensiblement à la valeur du point de fusion eutectique précédemment trouvée, compte-tenu de la marge d'erreur imposée par le dispositif pyrométrique utilisé en diffractométrie. L'eutectique est défini au voisinage de la composition 30 mol %  $\text{ZrO}_2$ -70 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Le domaine de stabilité thermique du mélange eutectique est très limité, probablement inférieur à 100°C.

On a défini sur le produit eutectique 25 mol %  $\text{ZrO}_2$ -75 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (figure 26), le paramètre de la maille cubique X. On a trouvé  $a = 4,36 \pm 0,01 \text{ \AA}$  à 2100°C. Cette valeur correspond à la dimension de la maille cubique X pour la solution solide limite de la zirconne dans le sesquioxyde de praséodyme à cette température.

Le domaine d'homogénéité de la phase cubique  $\text{C}_2$  du type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  s'étend au maximum, c'est à dire au voisinage immédiat de la fusion, entre les compositions limites dont les teneurs en zirconne sont 38 et 55 molécules pour cent. L'étendue de ce domaine décroît très rapidement avec la température (tableau VII). La stabilité thermique de cette solution solide est maximum pour la composition 45 mol %  $\text{ZrO}_2$ -55 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Le paramètre de la maille pour ce produit est  $a = 11,06 \pm 0,01 \text{ \AA}$  à 1700°C. L'apparition de cette phase résulte d'une solubilité totale entre les oxydes de zirconium et de praséodyme. Comme pour le système  $\text{ZrO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  on a apparenté la structure de cette phase à la variété cubique métastable de l'oxyde de praséodyme.

## 2 - 2 - 1 - Décomposition à plus basse température des phase de l'eutectique.

Les deux phases  $\text{C}_2$  et X de l'eutectique précédemment décrit se décomposent à plus basse température selon un processus du type eutectoïde (figure 30):

a) la décomposition de la phase homogène  $\text{C}_2$  intervient à 1650°C pour la composition proche de 45 mol %  $\text{ZrO}_2$ -55 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Elle donne naissance à deux phases nouvelles :

- l'une de structure pyrochlore P de composition 62 mol %  $\text{ZrO}_2$  -38 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

- l'autre de structure hexagonale A de composition 5 mol %  $\text{ZrO}_2$ -95 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

b) la phase homogène X contenant 22 mol %  $\text{ZrO}_2$ -78 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  se scinde à 2050°C environ en deux phases cubiques  $\text{C}_2$  (40 mol %  $\text{ZrO}_2$ ) et hexagonale H (13 mol %  $\text{ZrO}_2$ ).

## 2 - 3 - Le zirconate de praséodyme.

L'examen radiocristallographique à haute température et sous atmosphère réductrice du zirconate de praséodyme comprend deux parties :

- la première relative au composé stoéchiométrique  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et à ses solutions homogènes.
- la deuxième ayant trait aux deux zones de démixtion situées de part et d'autre de la composition stoéchiométrique  $2 \text{ZrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$  et séparant la phase cubique pyrochlore des phases cubiques  $\text{C}_1$  (type  $\text{CaF}_2$ ) et  $\text{C}_2$  (type  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ).

Le diagramme de Debye Scherrer du composé  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  caractérisé par les raies de surstructuration du réseau pyrochlore est observé jusqu'à 2300°C, température proche de celle de la fusion du produit. Le composé conserve sa structure pyrochlore quelle que soit la température de la phase solide. Il semblerait par ailleurs que la fusion de ce réfractaire soit non congruente, compte-tenu de certains résultats obtenus à l'analyse thermique (figure 32). Sur le diagramme de solidification du système zircone-oxyde de praséodyme traité dans l'air on note :

- une légère inflexion du liquidus dans le sens des températures descendantes et au niveau du zirconate de praséodyme. Ce phénomène pourrait traduire l'existence du composé défini jusqu'à la fusion.
- la non-existence d'un eutectique entre le zirconate et la zircone pure. Cela confirmerait le caractère non congruent de la fusion du composé.

L'évolution paramétrique en fonction de la température de la maille cubique du composé  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  a été déterminée entre 1200° et 2200°C. La dilatation est sensiblement linéaire avec la température (figure 33).

Le composé stoéchiométrique dissout de faibles quantités d'oxyde de praséodyme et de zircone (quelques molécules pour cent en moyenne) :

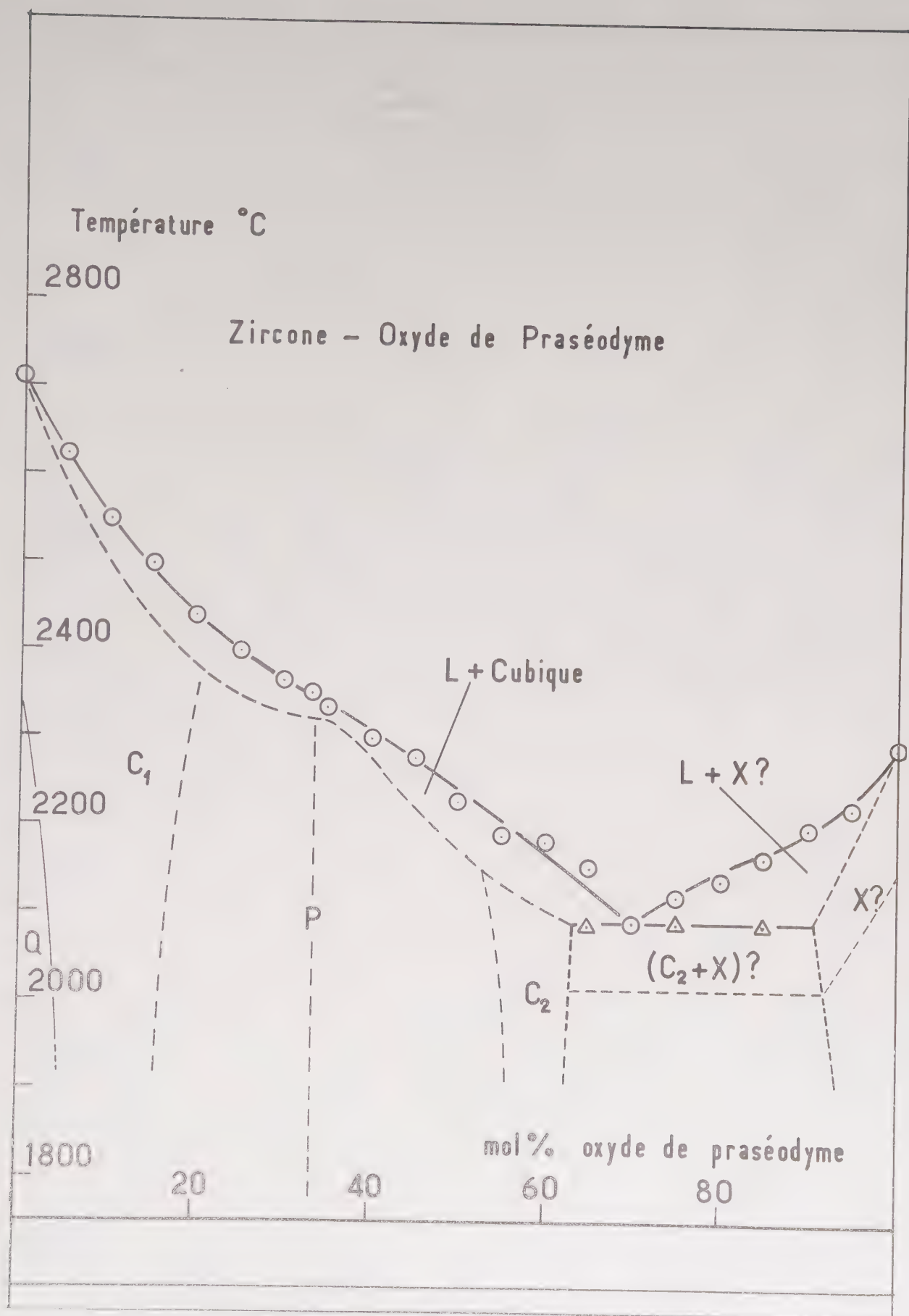


FIGURE 29 - Solidification dans l'air des solutions zircone-oxyde de praséodyme.



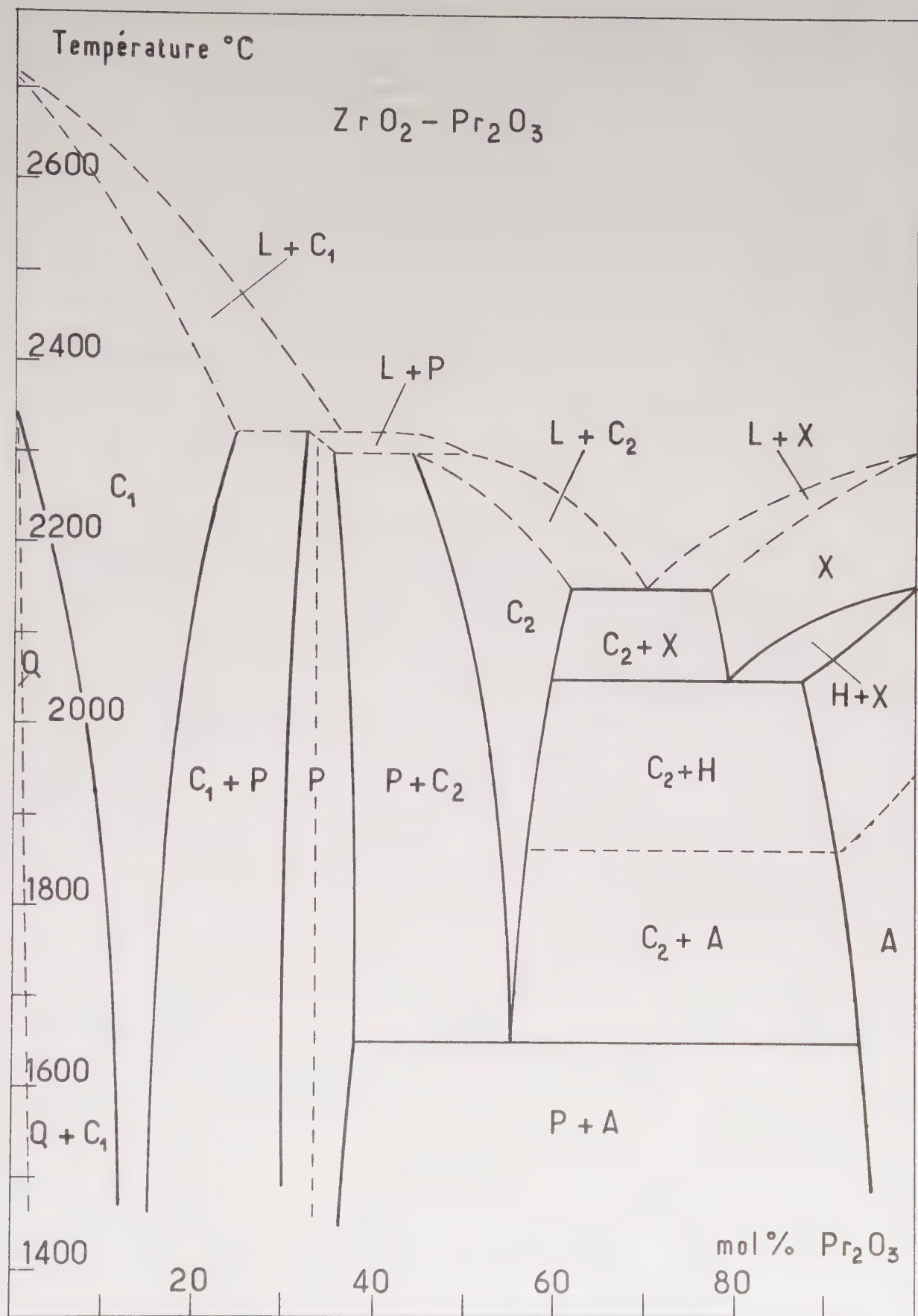


FIGURE 30 - Diagramme de phases de haute température du système  $ZrO_2 - Pr_2O_3$ .



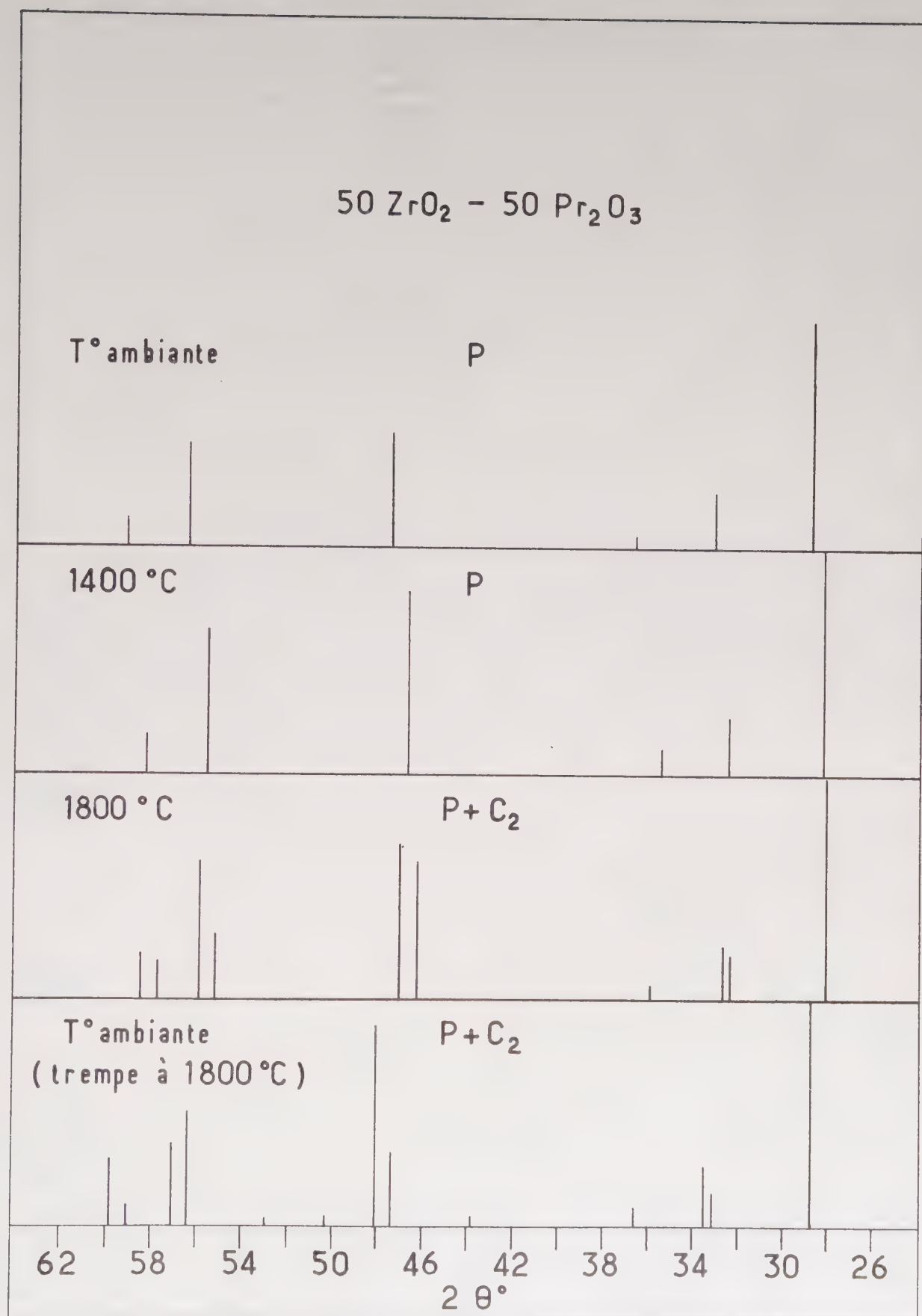


FIGURE 31 - Diagrammes de poudre de haute température (CuK $\alpha$ ) de la solution  $50 \text{ ZrO}_2 - 50 \text{ Pr}_2\text{O}_3$ .



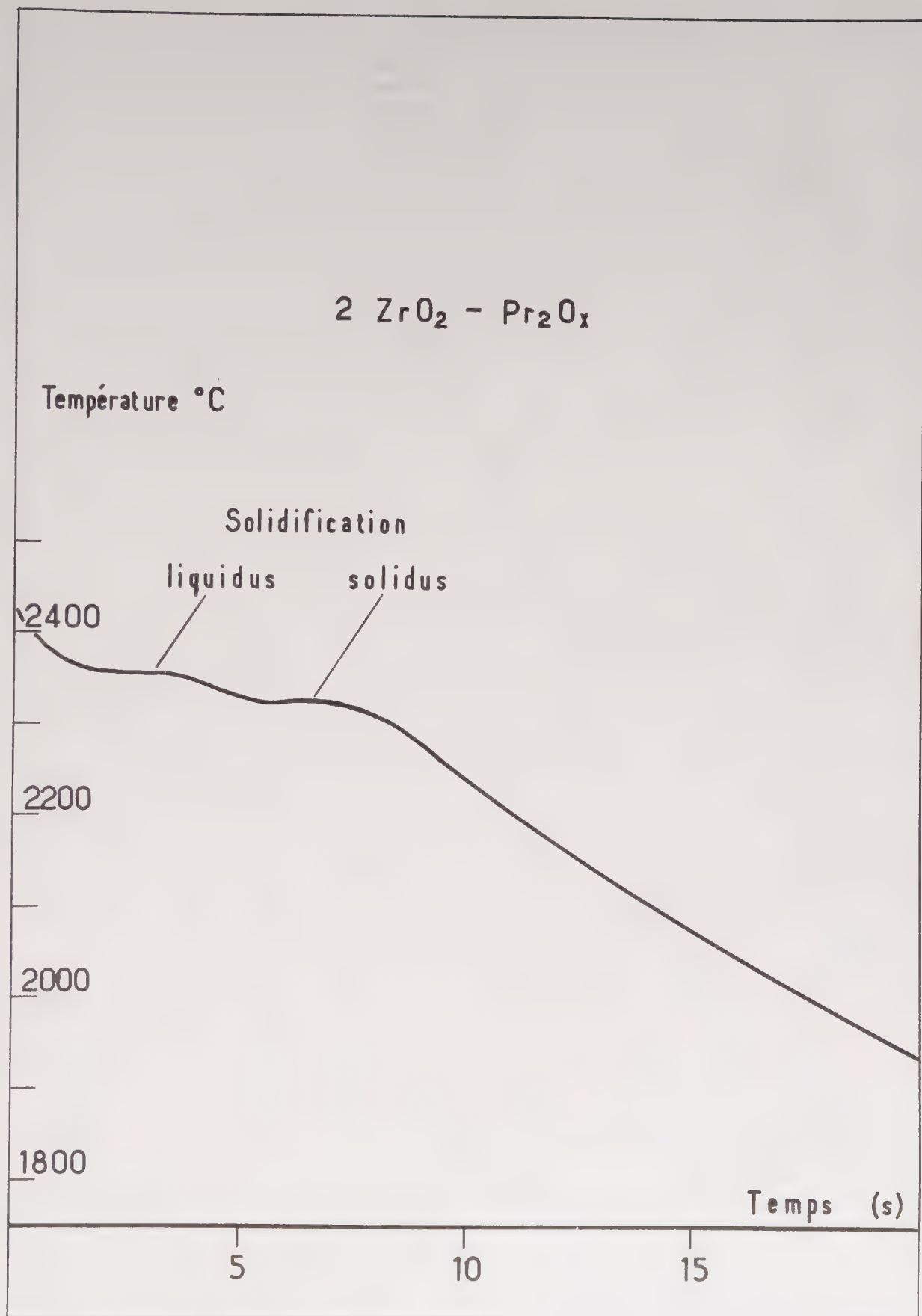


FIGURE 32 - Courbe d'analyse thermique du produit  $2 \text{ZrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_x$  dans l'air.



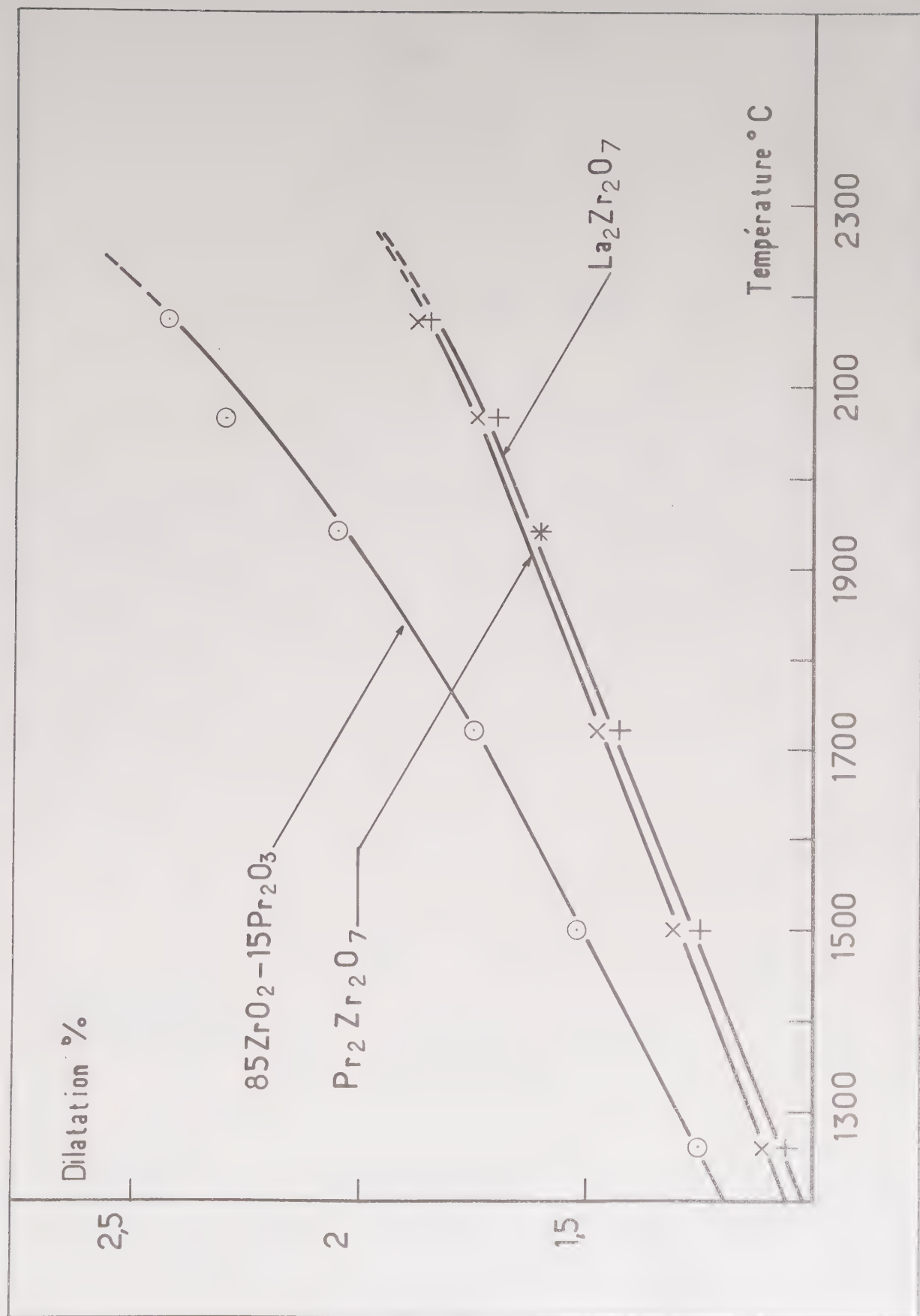


FIGURE 33 - Dilatations thermiques des produits  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , et  $85\text{ZrO}_2-15\text{Pr}_2\text{O}_3$ .



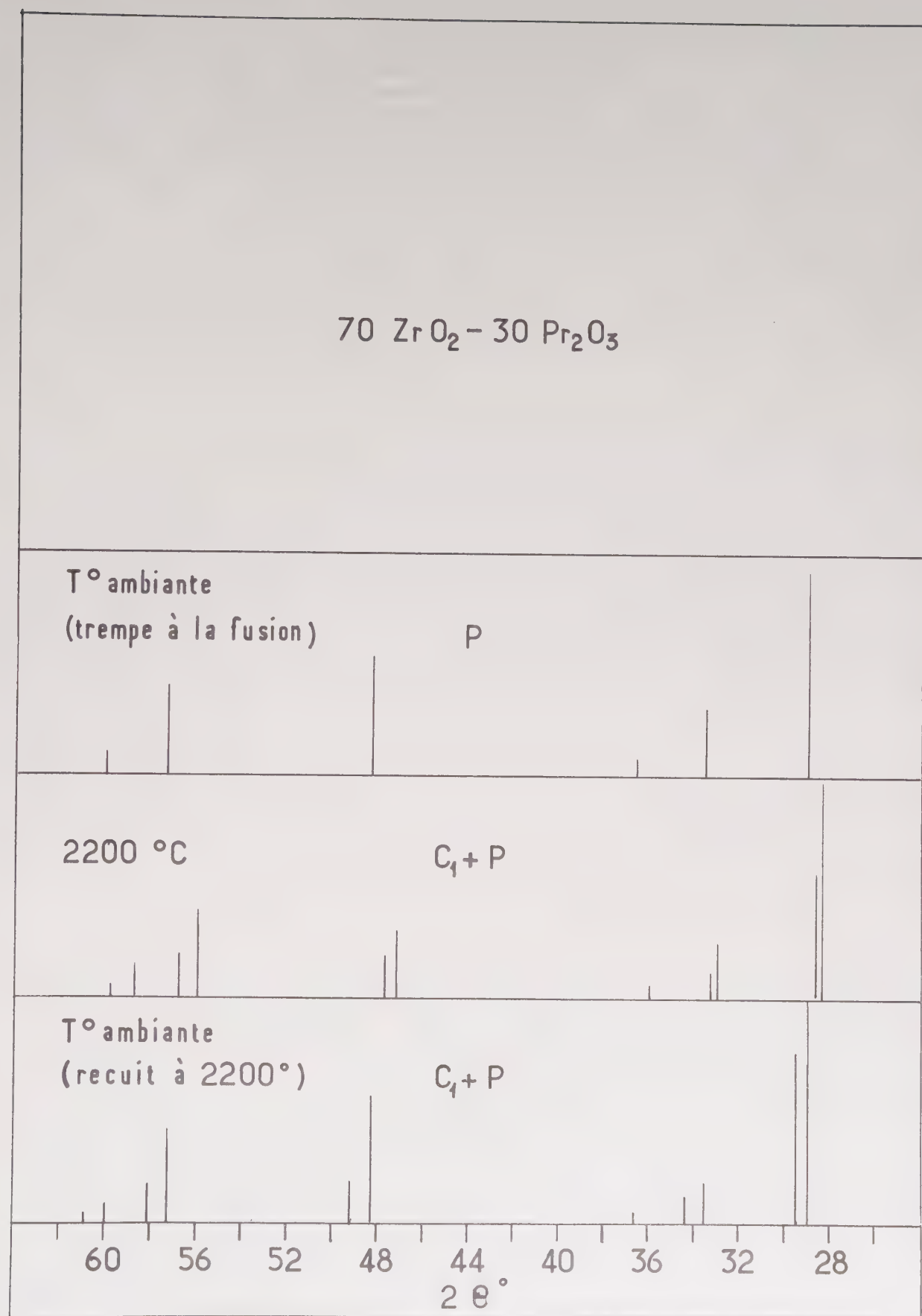


FIGURE 34 - Diagrammes de poudre de haute température ( $\text{CuK}\alpha$ ) de la solution  $70 \text{ ZrO}_2 - 30 \text{ Pr}_2\text{O}_3$ .



a) du côté des compositions plus riches en oxyde de praséodyme on a étudié les produits contenant 35, 40, 45 et 50 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$  les diagrammes de diffraction X sont caractéristiques d'une phase isolée de structure pyrochlore. Cette phase est hors équilibre. Au-delà de  $1600^\circ\text{C}$  le produit retrouve son équilibre thermodynamique et se scinde en deux phases de structures cubiques P et  $\text{C}_2$  (figure 31).

Après un retour à la température ordinaire on constate que les raies de diffraction des deux réseaux cristallins cubiques sont décalées par rapport à celles du produit de départ. Décalage vers les plus grands angles pour le réseau cubique P et vers les petits angles pour le réseau cubique  $\text{C}_2$ .

A partir de cet écart paramétrique calculé en particulier pour une température de  $1800^\circ\text{C}$  ( $\Delta a \sim 0,12 \text{ \AA}$ ) il est possible de déduire un ordre de grandeur pour l'étendue de la zone de démixtion  $\text{P} + \text{C}_2$  à cette même température (soit une variation de composition d'environ 16 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ). L'examen en-dessous de  $1650^\circ\text{C}$  des produits contenant 35 et 50 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  confirment les résultats précédents. Dans le premier cas le produit est constitué par deux phases P et  $\text{C}_2$  stables jusqu'à la fusion ; dans le second cas le produit s'enrichit en phase  $\text{C}_2$  lorsque la température s'élève et devient homogène au-delà de  $2150^\circ\text{C}$ .

b) dans la région des compositions plus riches en zirconne une étude analogue à celle décrite ci-dessus définit les caractéristiques du domaine de coexistence des phases pyrochlore P et cubique à faces centrées  $\text{C}_1$  (zirconne stabilisée) (figure 34) :

- au-dessus de  $1600^\circ\text{C}$  le zirconate de praséodyme ne dissout que 3 mol % de zirconne au maximum.
- à  $2000^\circ\text{C}$  le domaine biphasé  $\text{P} + \text{C}_1$  s'étend approximativement de 82 mol %  $\text{ZrO}_2$ -18 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  à 70 mol %  $\text{ZrO}_2$ -30 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Ce domaine s'élargit lorsque la température décroît. Pour le produit contenant 85 mol % de zirconne la phase cubique fluorine  $\text{C}_1$  est homogène dans tout le domaine des températures étudié. Il est possible qu'à des températures plus basses (en dehors du champ d'investigation de ce travail) la phase  $\text{C}_1$  subisse une transformation eutectoïde identique à celle observée pour le système  $\text{ZrO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ . La phase homogène se scinderait alors en deux phases de structure quadratique Q au voisinage de 13 mol %  $\text{ZrO}_2$ . On a déterminé la dilatation thermique de la solution 85 mol %  $\text{ZrO}_2$ -15 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (figure 33).

### 3 - LE SYSTEME $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ .

Le système zircon-oxide de néodyme présente en de nombreux points des analogies profondes avec les systèmes zircon-oxide de lanthane et zircon-oxide de praséodyme. Par ailleurs, l'oxide de néodyme est un produit relativement abondant, si on le compare à ses voisins de la série des lanthanides. On comprend dès lors que le système  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  ait suscité un nombre de travaux aussi important que le système  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ .

Dans notre travail nous nous sommes attachés principalement à la résolution de certaines caractéristiques du diagramme de solidification de ce système, et en particulier:

- les propriétés structurales des phases riches en oxide de néodyme.
- les températures de solidification pour l'ensemble du système.
- le comportement à haute température du zirconate de néodyme.

#### 3 - 1 - Les solutions solides de la zircon dans l'oxide de néodyme.

Dans le système  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  la solubilité de la zircon dans la variété hexagonale du sesquioxide de néodyme est faible. Pour une concentration de 5 mol %  $\text{ZrO}_2$ , il faut dépasser  $1400^\circ\text{C}$  pour observer la phase homogène de la solution hexagonale. Cette température limite s'élève rapidement avec la teneur en oxide d'addition. On a ainsi relevé  $1950^\circ\text{C}$  pour 10 mol %  $\text{ZrO}_2$ . Les conditions opératoires à haute température exigent ici une grande rapidité d'expérimentation afin de limiter les pertes d'oxide de néodyme par volatilisation, ce qui entraîne un déplacement de la composition initiale vers les plus fortes teneurs en zircon.

Dans ces conditions et compte-tenu de l'étroitesse du domaine homogène des phases concernées, il n'a pas été possible de déterminer avec une précision suffisante les variations des paramètres des mailles hexagonales et d'en déduire les températures de la transformation entre les variétés hexagonales A et H telle qu'elle a été mise en évidence sur l'oxide de néodyme par FOEX et TRAVERSE (70) et (71).

La forme hexagonale de la solution solide  $x\text{ZrO}_2\text{-(1-x)}\text{Nd}_2\text{O}_3$  subit une transformation en une variété cubique de type X avant la fusion. Cette transformation intervenant à  $2200^\circ\text{C}$  pour le sesquioxide de néodyme pur, voit sa température s'abaisser au fur et à mesure que la teneur en zircon augmente (tableau IX). Le domaine d'homogénéité de la phase X n'a jamais été mis en évidence au moyen de l'analyse aux rayons X. En effet,

même au proche voisinage de la fusion, la raie cubique X la plus intense ( $hkl: 110$ ) coexiste avec les raies principales du réseau hexagonal. On a précisé pour le système  $ZrO_2$ - $Pr_2O_3$  les difficultés rencontrées dans la détermination du domaine d'homogénéité de la phase X. Dans le cas présent, ces difficultés opératoires sont accrues en raison du niveau encore plus élevé des températures de la transformation.

Par ailleurs les courbes de refroidissement de l'analyse thermique des produits en question mettent en évidence certaines anomalies relatives à la transformation  $X \rightarrow H$  des structures de haute température. Ces effets sont observables pour les solutions contenant respectivement 5, 10 et 15 mol %  $ZrO_2$  à des températures légèrement décroissantes (figure 35 et tableau IX).

Les divers examens réalisés aux rayons X à haute température ont permis de définir une composition moyenne 20 mol %  $ZrO_2$ -80 mol %  $Nd_2O_3$  qui peut être considérée comme la limite de solubilité de la zirconne dans la variété cubique X de l'oxyde de néodyme. On constate en effet que les diagrammes de poudres des produits contenant entre 80 et 100 mol % d'oxyde de néodyme présentaient les interférences relatives aux réseaux hexagonal H et cubique X au voisinage de la fusion (figure 36). Par contre, pour des produits dont la teneur en oxyde de néodyme est inférieure à 80 molécules pour cent, les diagrammes de diffraction à  $2100^\circ C$  ne présentent plus que les interférences d'un réseau cubique  $C_2$  et parfois d'un réseau cubique X.

On a trempé au point de fusion les différents produits de compositions diverses. Au cours de cette trempe les échantillons de produits présentant au voisinage de la fusion une structure cubique X, donnent naissance à des produits de structure hexagonale A homogènes. Le domaine d'existence de cette phase hexagonale A trempée est plus étendu que celui de la phase hexagonale A thermodynamiquement stable (tableau XI).

TABLEAU XI - Effets de la trempe sur les phases de haute température du système  $ZrO_2$ - $Nd_2O_3$ .

- (a) phases à l'équilibre au voisinage de la fusion  
(b) phases observées à la température ambiante sur les produits trempés.

(en zone hachurée) zirconne non stabilisée.

| Mol % $Nd_2O_3$ | 10    | 20 | 30                    | 40 | 50    | 60                    | 70 | 80    | 90        |
|-----------------|-------|----|-----------------------|----|-------|-----------------------|----|-------|-----------|
| (a)             | $C_1$ |    | $\longleftrightarrow$ |    | $C_2$ | $C_2 + X$             |    | X     |           |
| (b)             | $C_1$ |    | $\longleftrightarrow$ |    | P     | $\longleftrightarrow$ |    | $C_2$ | $C_2 + A$ |
|                 | $C_1$ |    | $\longleftrightarrow$ |    | P     | $\longleftrightarrow$ |    | $C_2$ | A         |

Nous avons déterminé les paramètres des mailles hexagonales des produits trempés (tableau VI). Les résultats sont assez analogues à ceux précédemment obtenus pour le système  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ .

### 3 - 2 - Diagramme de solidification partiel - Eutectique.

Les températures de solidification des produits de diverses compositions ont été déterminées à partir des courbes de refroidissement. L'addition de zircone à l'oxyde de néodyme abaisse le liquidus jusqu'à l'eutectique du système situé à  $2115^\circ\text{C}$  pour la composition voisine de 30 mol %  $\text{ZrO}_2$ -70 mol %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (figure 40). L'eutectique est constitué de deux phases:

- 1'une, cubique centré du type X, la plus riche en cations  $\text{Nd}^{+++}$  de composition 20 mol %  $\text{ZrO}_2$ -80 mol %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (limite de solubilité maximum de  $\text{ZrO}_2$  dans  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ).
- 1'autre, cubique également centré du type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_2$ ) de composition 40 mol %  $\text{ZrO}_2$ -60 mol %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Le palier eutectique s'étend par conséquent sur la gamme de composition allant de 20 à 40 mol %  $\text{ZrO}_2$ . La stabilité thermique du produit eutectique en phase solide se limite à un domaine restreint de température ( $2060^\circ$  à  $2115^\circ\text{C}$ ). Il n'a pas été possible d'obtenir un diagramme de poudre suffisamment précis permettant de définir le paramètre de la maille cubique X dans le mélange eutectique. La phase cubique type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  (phase  $\text{C}_2$ ) constituant l'eutectique a un domaine d'homogénéité largement étendu de part et d'autre de la composition stœchiométrique  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  pour laquelle la solution solide  $\text{C}_2$  présente un maximum de stabilité thermique depuis  $1440^\circ\text{C}$  jusqu'au point de fusion (environ  $2230^\circ\text{C}$ ). On a déterminé dans ce cas la dilatation thermique (figure 38) de la maille cristalline dans son domaine d'existence, par rapport à la dimension de la même maille à la température ambiante ( $a = 10,79 \text{ \AA}$ ). Cette dernière maille a été obtenue par trempe du produit fondu. On a rassemblé dans le tableau VII des données sur le domaine d'homogénéité de la phase  $\text{C}_2$ . On a déjà décrit pour les systèmes  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$  la solution solide en question comme une phase apparentée à l'oxyde de lanthanide de basse température présentant une structure cubique type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ .

#### 3 - 2 - 1 - Les décompositions du type eutectoïde des phases de l'eutectique.

On vient de voir que la phase X homogène n'existe qu'au proche voisinage de la fusion. Très rapidement au cours du refroidissement cette phase se décompose selon un processus eutectoïde en deux

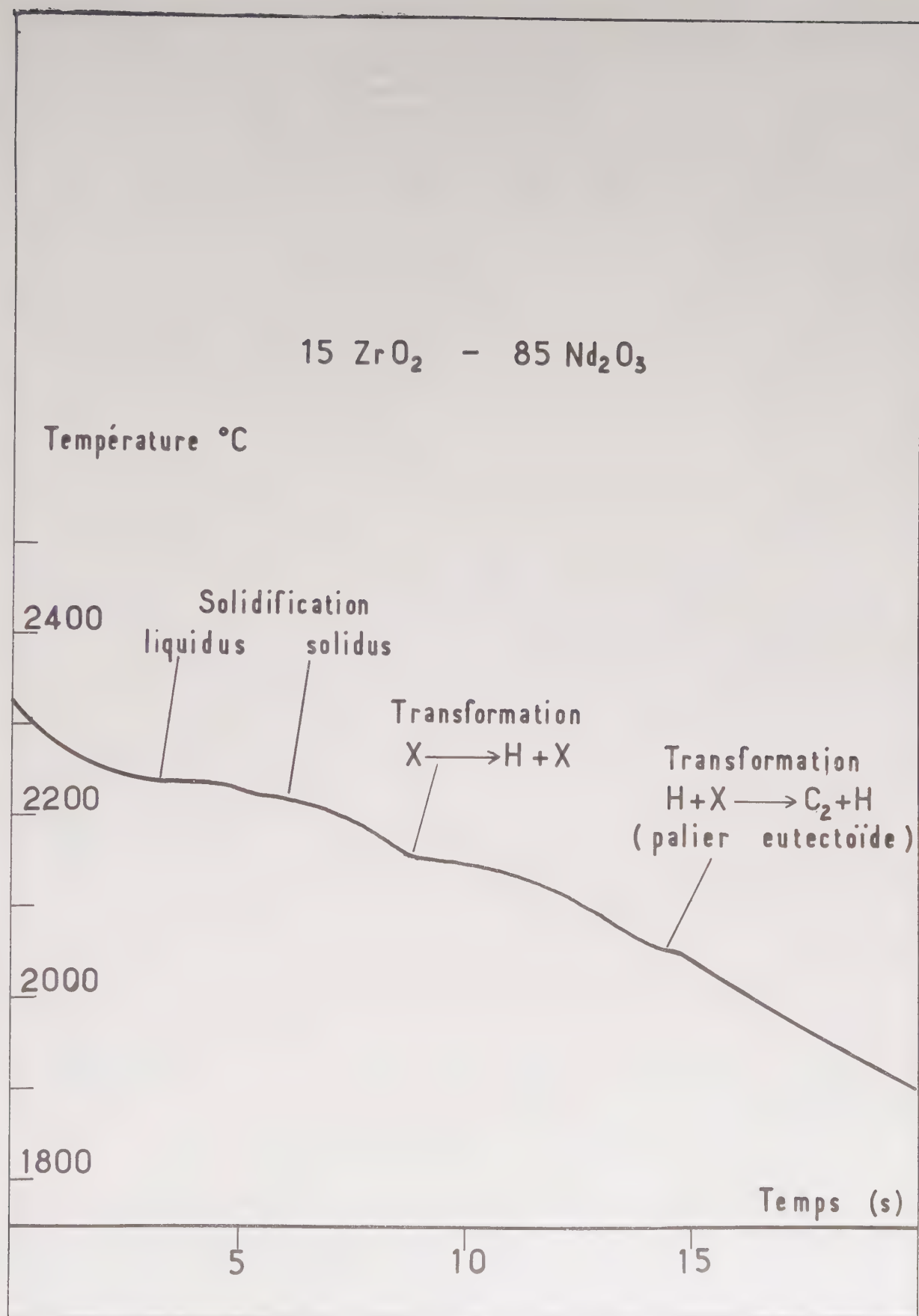


FIGURE 35 - Courbe d'analyse thermique de la solution  $15 \text{ ZrO}_2 - 85 \text{ Nd}_2\text{O}_3$ .



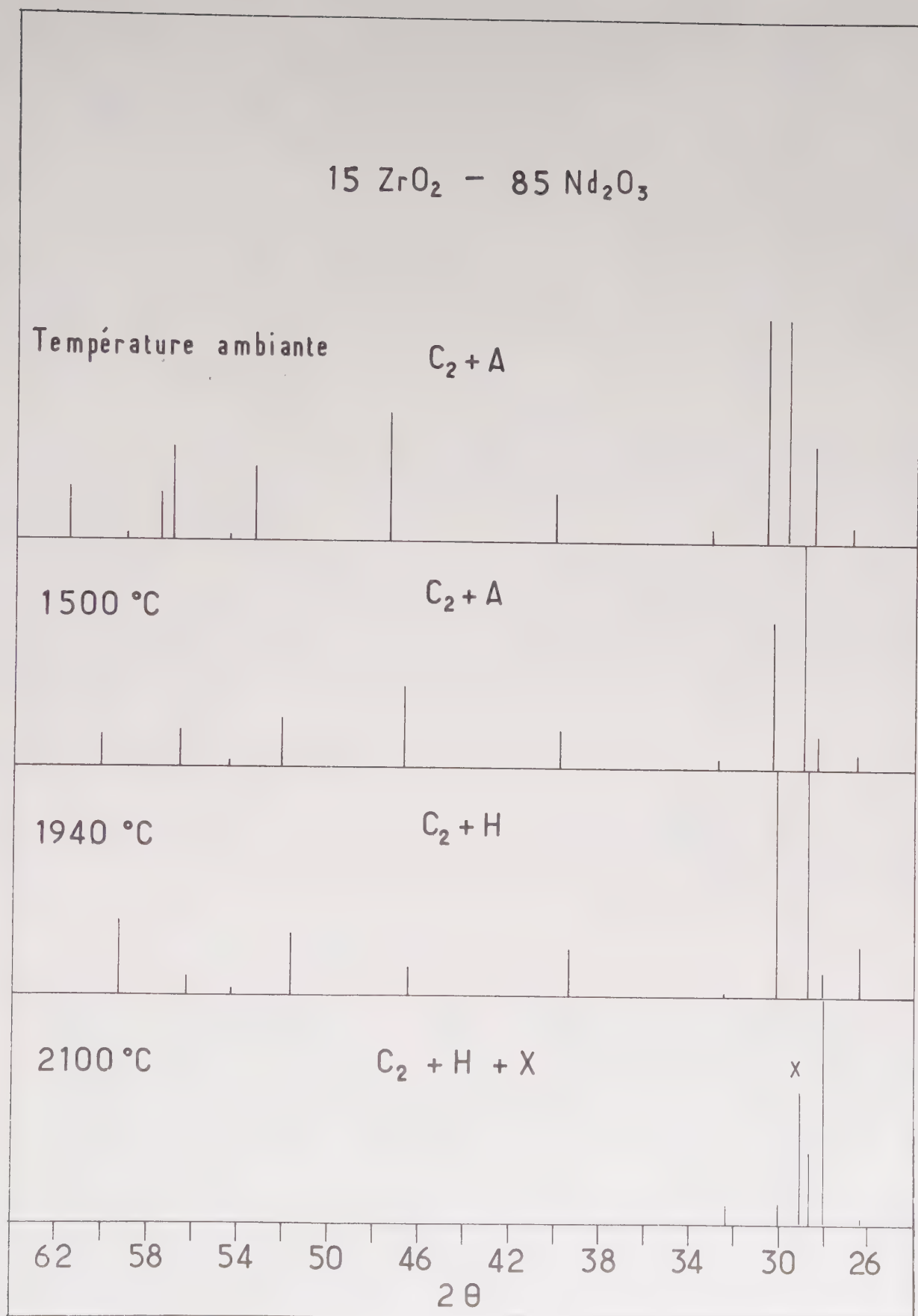


FIGURE 36 - Diagrammes de poudre de haute température (CuK $\alpha$ ) de la solution 15  $\text{ZrO}_2$ -85  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .



phases de structures cubique ( $C_2$ ) et hexagonale (H). Le point eutectoïde est défini par les coordonnées suivantes : 20 mol %  $ZrO_2$ -80 mol %  $Nd_2O_3$  à 2060°C environ. Les deux nouvelles phases ont les compositions suivantes :

- phase  $C_2$  : 41 mol %  $ZrO_2$ -59 mol %  $Nd_2O_3$ .
- phase H : 13 mol %  $ZrO_2$ -87 mol %  $Nd_2O_3$ .

La phase cubique  $C_2$  (type  $Tl_2O_3$ ) subit une transformation eutectoïde à 1440°C pour la composition 50 mol %  $ZrO_2$ -50 mol %  $Nd_2O_3$ . Les deux phases issues de cette dernière sont caractérisées l'une par une solution solide contenant 65 mol %  $ZrO_2$  et ayant une structure cubique du type pyrochlore, l'autre par une solution solide de structure hexagonale A de composition proche de 5 mol %  $ZrO_2$ -95 mol %  $Nd_2O_3$ .

Le domaine biphasé P + A ainsi constitué est extrêmement étendu et fait apparaître à ces températures les faibles solubilités de la zirconite dans l'oxyde de néodyme et de l'oxyde de néodyme dans le zirconate de néodyme.

Bien que située en dehors de notre domaine d'étude, on signale pour mémoire, l'existence d'une phase monoclinique apparaissant en-dessous de 1400°C aux alentours de la composition 25 mol %  $ZrO_2$ -75 mol %  $Nd_2O_3$ .

### 3 - 3 - Le zirconate de néodyme

L'examen par analyse thermique du produit stoechiométrique  $2 ZrO_2-Nd_2O_3$  et des solutions voisines de part et d'autre du zirconate pur aboutit à une première série de constatations (figure 37).

- le zirconate de néodyme a un point de solidification situé à 2415°C. Sa fusion n'est pas congruente.
- après solidification le produit stoechiométrique présente en phase solide une anomalie thermique à plus de 2200°C, probablement liée à la transformation du type ordre-désordre entre la phase de haute température existant jusqu'à la fusion et la phase de plus basse température de type pyrochlore. Un phénomène identique, de moindre intensité a été observé pour les solutions contenant 70 et 65 mol %  $ZrO_2$  à 2150°C environ.
- l'allure générale du liquidus au voisinage du zirconate de néodyme présente une inflexion très caractéristique qui pourrait traduire l'existence jusqu'à la solidification d'une structure pyrochlore partiellement ordonnée.

L'étude aux rayons X à haute température permet de suivre l'évolution de la maille cubique pyrochlore en fonction de la température. L'intensité de la raie 331, caractéristique de la surstructuration du réseau, diminue au-delà de 2000°C et devient nulle entre 2200° et 2300°C. La dilatation thermique de  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  est définie de 1000° à 2150°C par rapport à la température ambiante ( $a = 10,65_2 \text{ \AA}$  à 20°C) (figure 38).

Le zirconate de néodyme dissout, de part et d'autre de sa composition stoechiométrique des quantités d'oxydes de zirconium ou de néodyme variables avec la température (tableau XII). Au delà des teneurs limites en oxyde d'addition ainsi précisées il se forme deux zones de démixtion  $P + C_1$  et  $P + C_2$  (figure 39). A très haute température les transitions entre phases  $P \rightarrow C_1$  et  $P \rightarrow C_2$  s'effectue d'une manière continue (transformations du type ordre  $\rightarrow$  désordre). Les zones de démixtion cessent d'exister au-delà de 2100°C ( $P + C_1$ ) et 2050°C ( $P + C_2$ ) (figure 40).

On a étudié l'action de la trempe au moment de la fusion, sur les produits contenant de 10 à 55 mol %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (tableau XI). Dans tous les cas on n'observe qu'une seule phase cubique homogène dont la structure évolue avec la composition :

- structure cubique  $C_1$  de 10 à 20 mol %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$
- structure pyrochlore P de 20 à 45 mol %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$
- structure cubique  $C_2$  de 45 à 55 mol %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$

TABLEAU XII - Quantités limites d'oxydes de néodyme et de zirconium dissoutes dans le zirconate de néodyme.

| T° C                          | 1500°                       | 1700° | 1900° | 2000° | 2050°                                    | 2100°                                  | t > 2100°                                     |
|-------------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------|
| mol % $\text{Nd}_2\text{O}_3$ | 1                           | 3     | 6     | 8     | 11,5<br>limi-<br>te su-<br>péri-<br>eure | transition<br>continue<br>P — $C_2$    |                                               |
| mol % $\text{ZrO}_2$          | infé-<br>rieur-<br>e à<br>1 | 2     | 4     | 5     | 7                                        | 11<br>limi-<br>te su-<br>péri-<br>eure | transi-<br>tion<br>conti-<br>nue<br>P — $C_1$ |

L'action de la trempe s'exerce par consé-  
quent au-dessus des zones de démixtion. Par ailleurs il semble que le domaine d'existence de la phase pyrochlore soit plus étendu dans le cas des produits

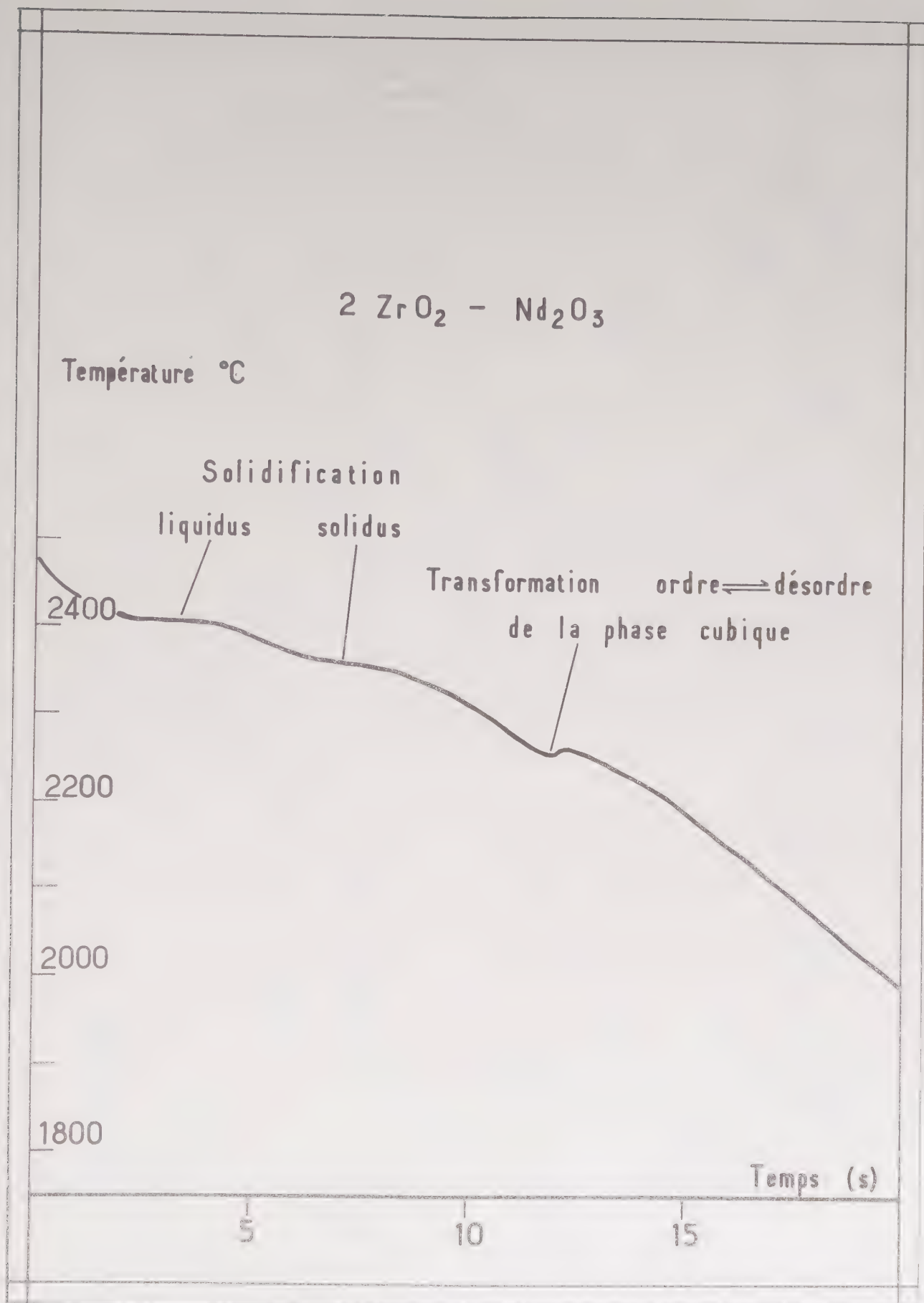


FIGURE 37 - Courbe d'analyse thermique du zirconate de néodyme.



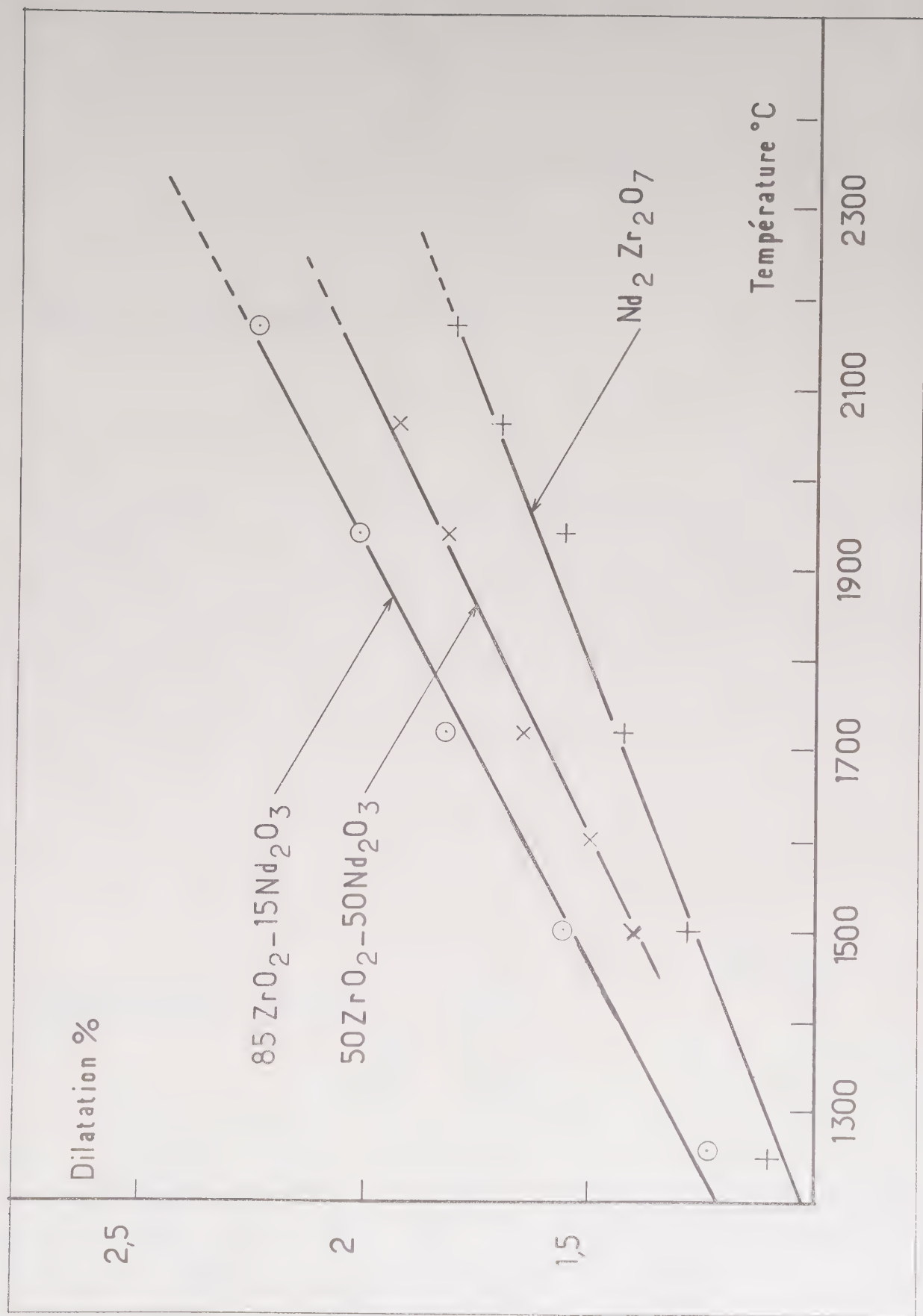


FIGURE 38 - Dilatations thermiques des produits 50 ZrO<sub>2</sub>-50 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et 85 ZrO<sub>2</sub>-15 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (détermination au moyen des rayons X).



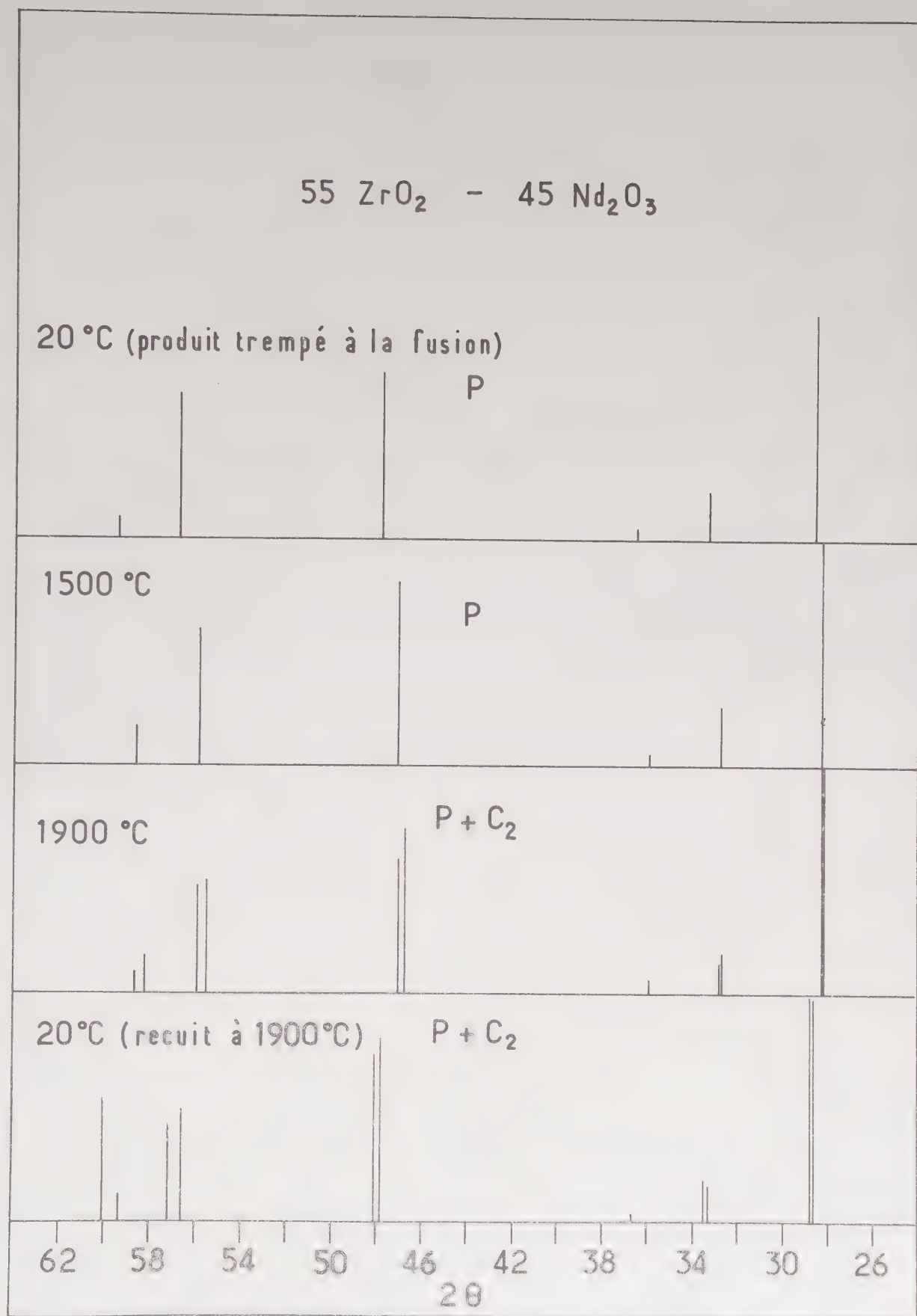


FIGURE 39 - Diagrammes de poudre de haute température (CuK $\alpha$ ) de la solution  $55 \text{ ZrO}_2 - 45 \text{ Nd}_2\text{O}_3$ .



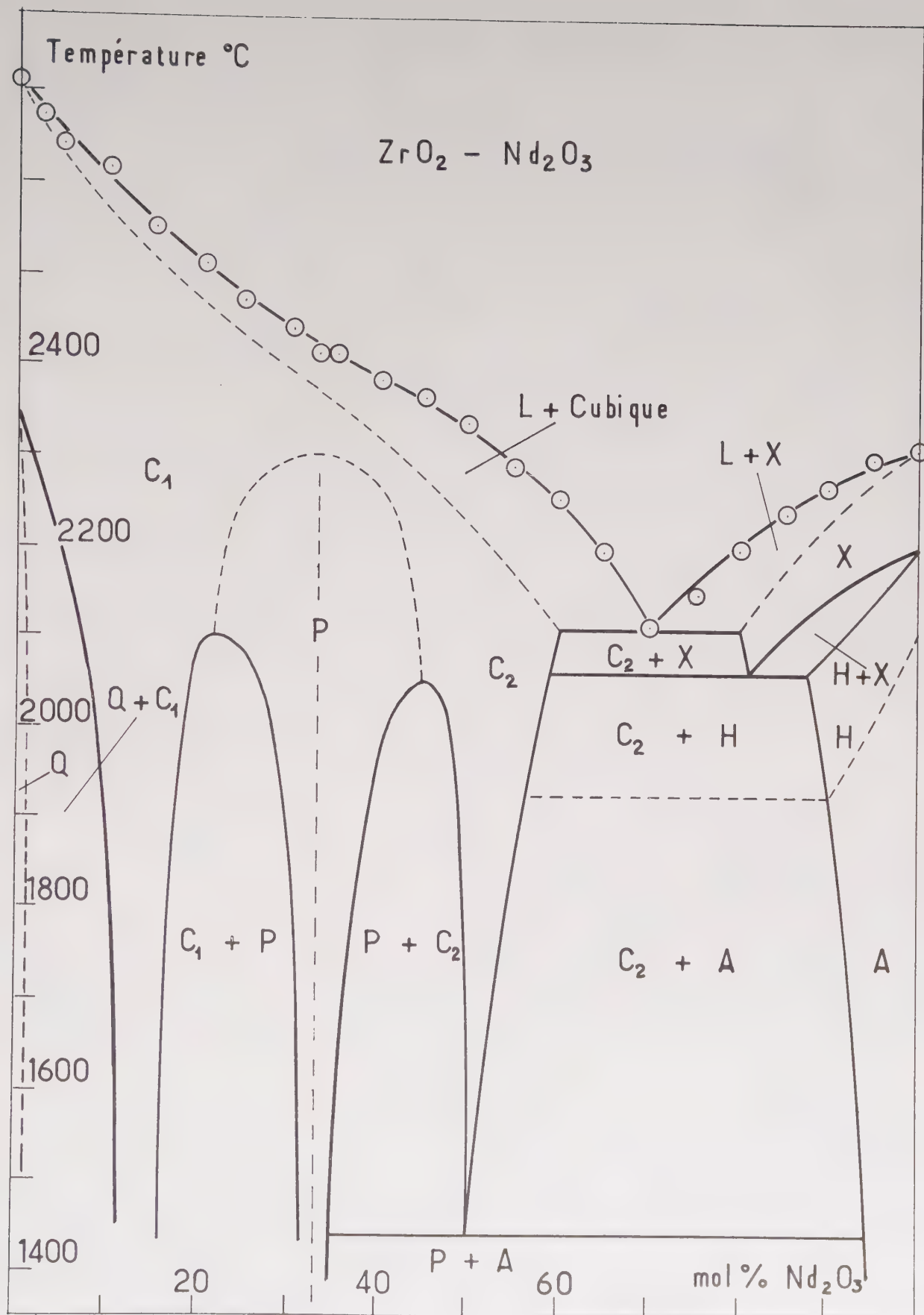


FIGURE 40 - Diagramme de solidification et diagramme de phases de haute température du système  $ZrO_2-Nd_2O_3$ .



trempés. Les solutions solides extrêmes présentant cette structure seraient alors hors équilibre. Les paramètres de ces solutions (tableau XIII) varient d'une façon continue.

TABLEAU XIII - Variation des paramètres des mailles cubiques des types  $C_1$ , P et  $C_2$  des solutions  $ZrO_2$ - $Nd_2O_3$  (produits trempés).

|             |                 |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Phase $C_1$ | mol % $Nd_2O_3$ | 5      | 10     | 15     |        |        |        |        |
|             | a (Å)           | 5,150  | 5,183  | 5,215  |        |        |        |        |
| Phase P     | mol % $Nd_2O_3$ | 20     | 25     | 30     | 33,3   | 35     | 40     | 45     |
|             | a (Å)           | 10,504 | 10,570 | 10,620 | 10,652 | 10,694 | 10,742 | 10,760 |
| Phase $C_2$ | mol % $Nd_2O_3$ | 50     | 55     | 60     | 65     | 70     |        |        |
|             | a (Å)           | 10,798 | 10,841 | 10,844 | 10,842 | 10,845 |        |        |

On ne note pas d'inflexion des variations paramétriques au niveau du zirconate de néodyme ; ce dernier présentant en effet une densité relative plus élevée que celle de ses solutions (figure 38).

#### 4 - LES SYSTEMES $ZrO_2$ - $Sm_2O_3$ ; $ZrO_2$ - $Eu_2O_3$ et $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$

Aucune donnée bibliographique n'a été relevée sur les diagrammes de solidification des systèmes  $ZrO_2$ - $Sm_2O_3$ ,  $ZrO_2$  et  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$ . On détermine dans le travail ci-dessous les températures de solidification, ainsi que les caractéristiques structurales des phases apparaissant au voisinage de la fusion pour les seuls systèmes  $ZrO_2$ - $Sm_2O_3$  et  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$ . Le système  $ZrO_2$ - $Eu_2O_3$  n'a pas pu être étudié à haute température avec les méthodes que nous avons utilisées. On précise toutefois les résultats obtenus concernant les phases de ce système, examinées à la température ordinaire à partir de produits fondus et trempés.

##### 4 - 1 - Nature et domaine d'homogénéité des phases de haute température.

La structure hexagonale H des sesquioxides de samarium et de gadolinium (70) et (71) se forme à partir de la structure hexagonale A au-dessus de  $2100^\circ C$  ( $Sm_2O_3$ ) et de  $2120^\circ C$  ( $Gd_2O_3$ ). Cette structure hexagonale H se transforme au voisinage de la fusion des oxydes en une structure cubique centrée de type X. L'influence de l'addition de zircone

aux sesquioxides  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  sur l'étendue des phases hexagonale H et cubique X est étudiée au moyen de l'analyse radiocristallographique. On a noté les résultats suivants :

- la zircone se dissout dans les variétés hexagonales des oxydes de samarium et de gadolinium dans des proportions qui varient avec la température de 8 à 13 mol %  $\text{ZrO}_2$  dans le premier cas, et de 10 à 13 mol %  $\text{ZrO}_2$  dans le second. On a relevé les valeurs des paramètres des mailles hexagonales pour les solutions contenant 10 mol %  $\text{ZrO}_2$

- TABLEAU XIV -

| "a" (Å)           | "c" (Å)           | c/a               | t 2150°C                             |
|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|
| 3,89 <sub>8</sub> | 6,21 <sub>8</sub> | 1,59 <sub>8</sub> | $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ |
| 3,86 <sub>2</sub> | 6,16 <sub>2</sub> | 1,60              | $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ |

- la structure hexagonale H se transforme à plus haute température et au voisinage de la fusion en une structure cubique X.

- pour le système  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  les raies de diffraction caractéristiques de la phase X s'observent sur tous les diagrammes de Debye-Scherrer des échantillons contenant de 0 à 10 mol %  $\text{ZrO}_2$ . La phase homogène X, n'a pu en aucun cas être mise en évidence (figure 41).

- la transition  $X \rightarrow H$  se traduit sur les courbes de refroidissement, par une anomalie thermique observable sur les compositions les plus riches en sesquioxyde de samarium (2,5 et 5 molécules pour cent). Il semblerait que l'addition de zircone abaisse la température de transformation entre les phases H et X -tableau XV).

TABLEAU XV - Températures (T°C) des effets thermiques observés sur les courbe de refroidissement des solutions  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  en-dessous des poin de solidification

- a) transformation  $X \rightarrow H$  (domaine des solutions homogènes)  
b) transformation  $X \rightarrow H$  (domaine eutectique) 1ère hypothèse pour  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$   
c) transformation  $H \rightarrow A$  2ème hypothèse pour  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$   
d) transformation  $H$  (ou A)  $\rightarrow B$

| Mol % $\text{Ln}_2\text{O}_3$       | 60         | 65                   | 70    | 75    | 80    | 85   | 90    | 95    | 97,5  | 100   |
|-------------------------------------|------------|----------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{ZrO}_2\text{Sm}_2\text{O}_3$ | (a)        | phase X non homogène |       |       |       |      |       | 2250° | 2260° | 2250° |
|                                     | (b) ou (c) | 2120°                | 2130° | 2120° | 2090° | 2110 |       |       |       |       |
|                                     | (c)        |                      |       |       |       |      | 2100° | 2040° | 2100° | 2100° |
| $\text{ZrO}_2\text{Gd}_2\text{O}_3$ | (a)        | phase X non observée |       |       |       |      |       |       |       | 2350° |
|                                     | (d)        | phase B non observée |       |       |       |      |       | 2050° | 2090° | 2130° |

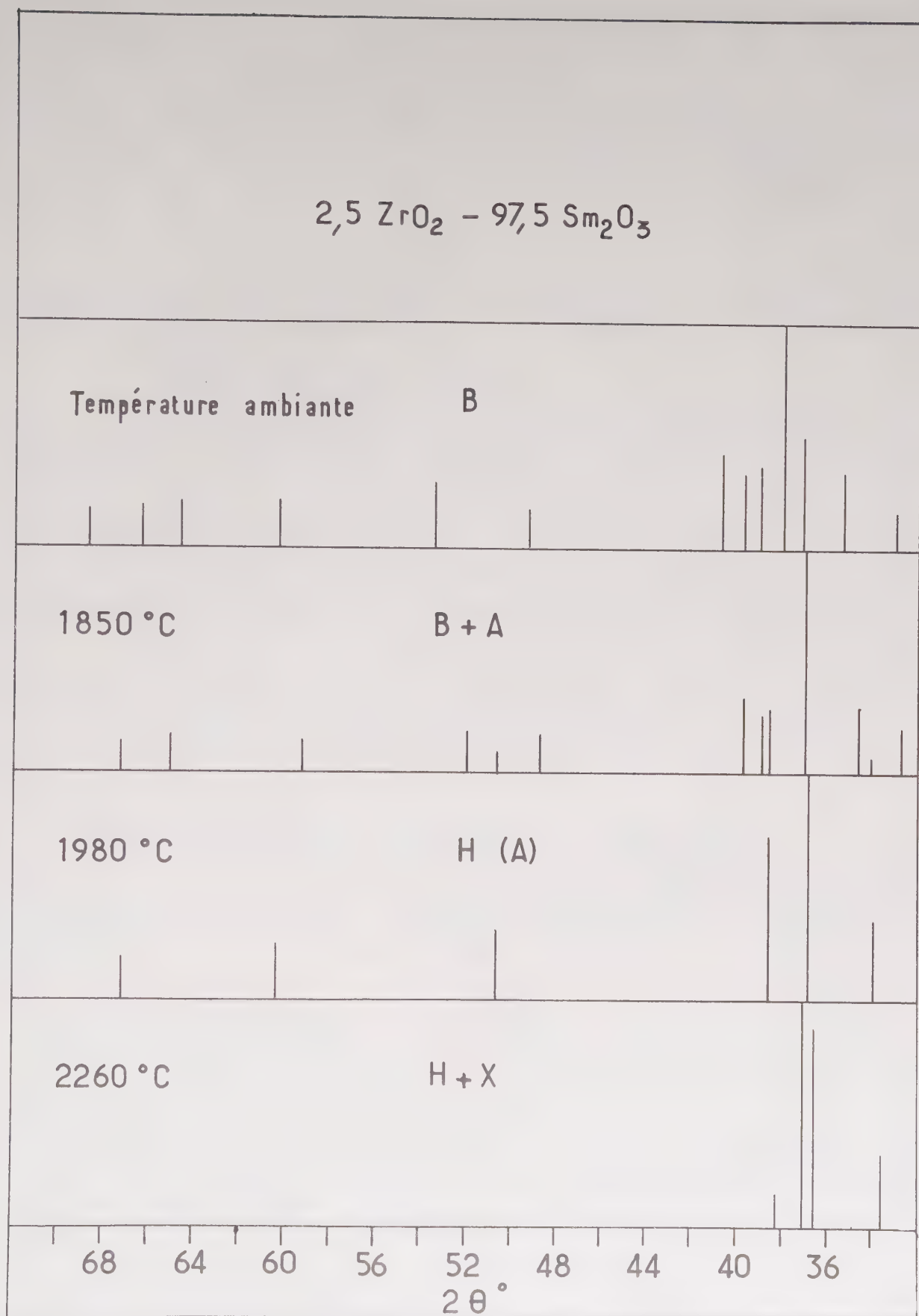


FIGURE 41 - Diagramme de diffraction X à haute température de la solution  $2,5 \text{ ZrO}_2 - 97,5 \text{ Sm}_2\text{O}_3$  (milieu neutre).



- pour le système  $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , la transformation  $\text{H} \rightleftharpoons \text{X}$  est observable sur le diagramme de poudre du seul produit 2,5 mol %  $\text{ZrO}_2$ -97,5 mol %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Par ailleurs l'analyse thermique ne permet pas de mettre en évidence l'effet thermique de la transition (tableau XV et XVI). Contrairement à ce qui se passe pour le système  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  l'addition de zirconne semble diminuer le domaine d'homogénéité de la phase X dans le système  $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

TABLEAU XVI - Températures d'apparition ( $^{\circ}\text{C}$ ) de la phase cubique X et des phases hexagonales A ( $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ) et H ( $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ) observées en diffusion X à haute température.

- a) phase X  
b) phase hexagonale homogène  
c) phase hexagonale non homogène

| mol % $\text{Ln}_2\text{O}_3$        |     | 60                            | 65    | 70    | 75    | 80    | 85    | 90        | 95    | 100   |
|--------------------------------------|-----|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ | (a) | phase X non observée          |       |       |       |       |       | — 2300° — |       |       |
|                                      | (b) | phase hexagonale non homogène |       |       |       |       |       | 2000°     | 1880° | 1835° |
|                                      | (c) | 2050°                         | 1960° | 1900° | 1900° | 1880° | 1900° | 1850°     | 1820° |       |
| $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ | (a) | phase X non observée          |       |       |       |       |       |           |       | 2350° |
|                                      | (b) | phase hexagonale non homogène |       |       |       |       |       | 2100°     | 2100° | 2130° |
|                                      | (c) | 2200°                         | 2100° | 2080° | 2050° | 2050° | 2050° | 2080°     | 2050° |       |

#### 4 - 2 - Diagrammes de solidification partiels - Eutectiques.

Les caractéristiques de la solidification des différentes solutions formées par les sesquioxydes de samarium et de gadolinium ont été définies par analyse thermique. Les résultats s'énoncent ainsi :

- l'addition d'une certaine quantité de zirconne aux sesquioxydes en question abaisse rapidement la température du début de solidification. Cette diminution est de l'ordre de  $100^{\circ}\text{C}$  pour une dissolution de 20 mol %  $\text{ZrO}_2$ , dans un cas comme dans l'autre.

- aux compositions voisines de 25 mol %  $\text{ZrO}_2$ -75 mol %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et 23 mol %  $\text{ZrO}_2$ -77 mol %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , correspondent deux eutectiques situés respectivement à  $2190^{\circ}\text{C}$  et  $2260^{\circ}\text{C}$  (figures 42 ou 43 et 44).

Le palier eutectique aussi bien pour  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  que pour  $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$  s'étend depuis la composition voisine de 45 mol %

$\text{ZrO}_2$ -55 mol %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  jusqu'à la composition approchée de 13 mol %  $\text{ZrO}_2$ -87 mol %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

On a procédé à l'examen aux rayons X à haute température des produits de compositions eutectiques. Ces produits sont constitués pour les systèmes  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  de deux phases, l'une de structure hexagonale H et de composition 87 mol %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  et  $\text{Gd}$ ), l'autre de structure cubique type  $\text{Th}_2\text{O}_3$  (phase  $\text{C}_2$ ) de composition 55 mol %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . La phase H a été précédemment décrite. La phase  $\text{C}_2$  homogène fera l'objet d'une étude (voir 4 - 4). On aperçoit tout de suite une évolution du diagramme de phases des deux systèmes en question par rapport aux systèmes déjà examinés ( $\text{ZrO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Pr}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ). En effet il ressort de l'étude aux rayons X que la phase cubique X n'apparaît pas dans l'eutectique. Cette dernière serait issue par conséquent d'une transformation péritectique du mélange liquide + solide dans le domaine des compositions où son existence a été mise en évidence. Par ailleurs, et dans le seul cas du système  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sm}_2\text{O}_3$  les courbes d'analyse thermique des produits eutectiques laissent apparaître certains effets thermiques à la température moyenne de  $2100^\circ$  (tableau XV) depuis l'oxyde de samarium pur jusqu'à la composition 40 mol %  $\text{ZrO}_2$ -60 mol %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (figure 45).

Il pourrait s'agir de la transformation du type  $\text{H} \rightarrow \text{A}$  des solutions solides hexagonales dans leur domaine homogène et dans le mélange eutectique. Cependant, compte-tenu du fait que généralement l'effet thermique de la transition  $\text{H} \rightarrow \text{A}$  est faible et ce d'autant plus que la concentration en zirconne est élevée, il semblerait plus plausible d'attribuer ces anomalies thermiques à une transformation du type  $\text{X} \rightarrow \text{H}$ , du moins pour les produits du mélange eutectique. Dans cette hypothèse le diagramme de phases de haute température présenterait une allure différente de celle précédemment décrite (figure 43). L'eutectique serait alors constitué de deux phases X et  $\text{C}_2$ .

Les quelques différences des résultats obtenus par l'analyse thermique et la diffraction X s'expliqueraient par une légère dissociation de l'oxyde de samarium à haute température. Le traitement de cet oxyde engagé dans la zirconne et sous atmosphère neutre ou réductrice (en diffraction X) pourrait favoriser l'apparition d'ions samareux et retarder la formation de la structure X. Les diagrammes de poudres obtenus sous atmosphère d'hélium pur ou de mélange hélium + hydrogène sont toutefois identiques.

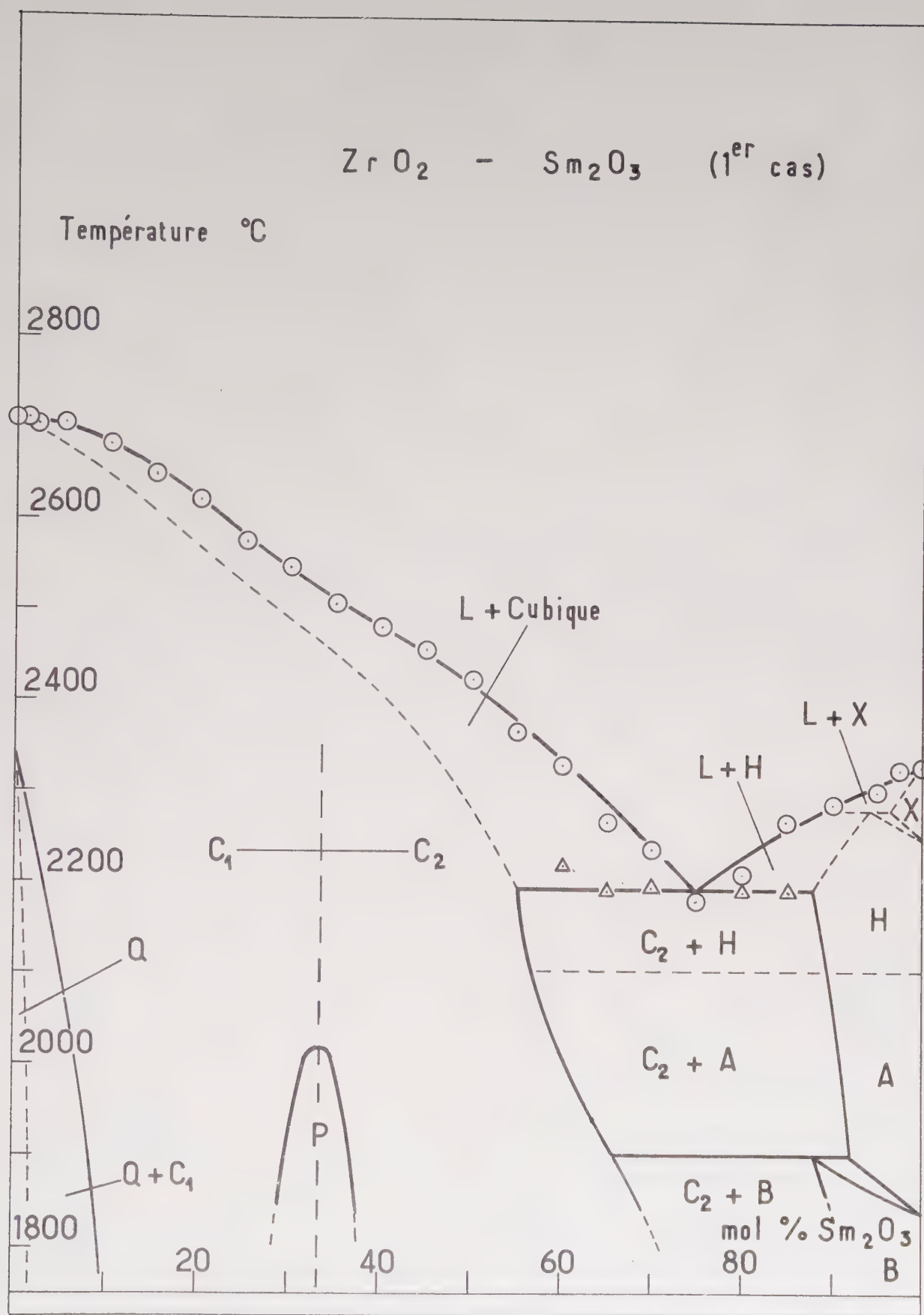


FIGURE 42 - Diagramme de solidification et diagramme de phases de haute température du système  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  (premier cas)



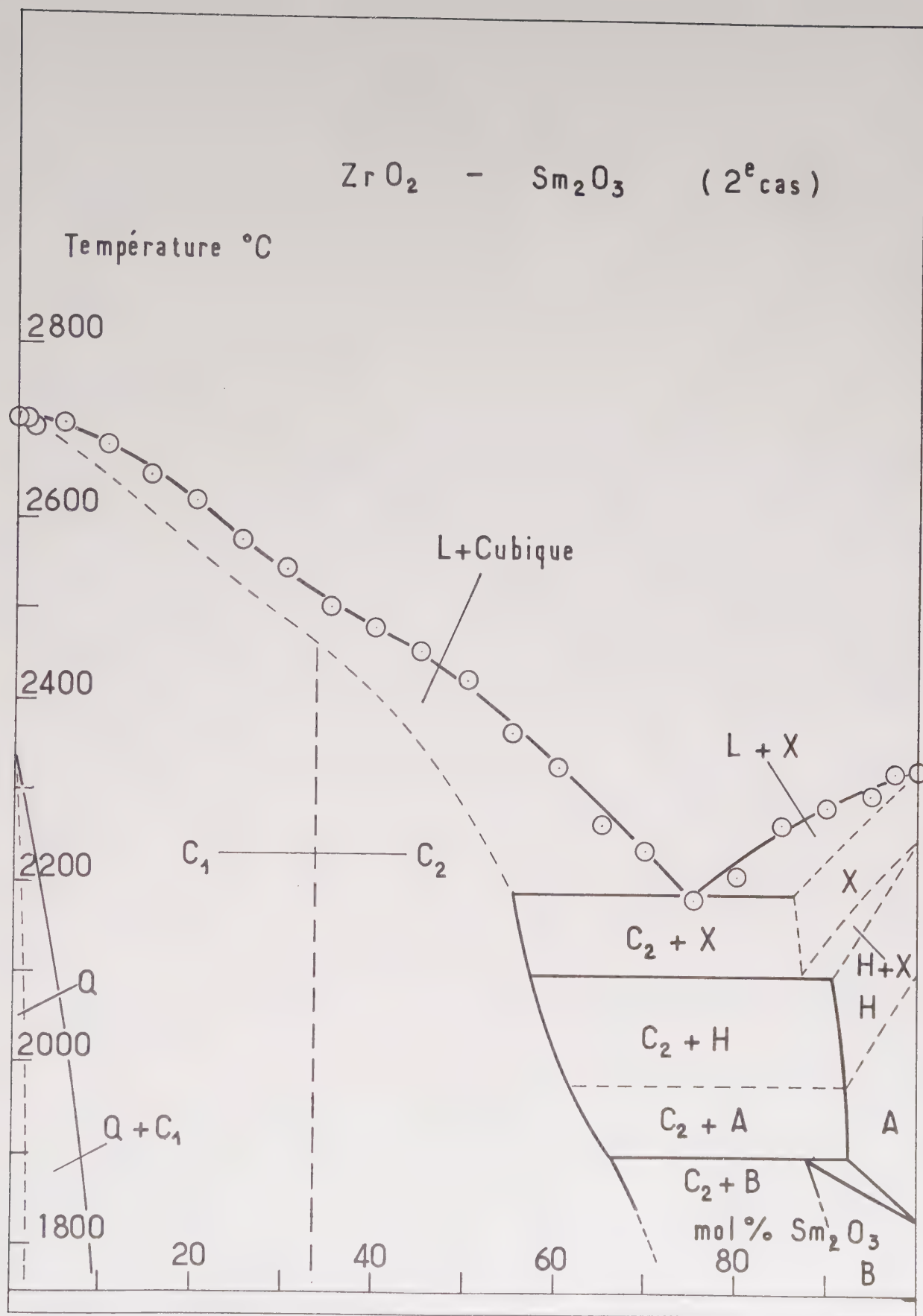


FIGURE 43 - Diagramme de solidification et diagramme de phases de haute température du système  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  (deuxième cas).



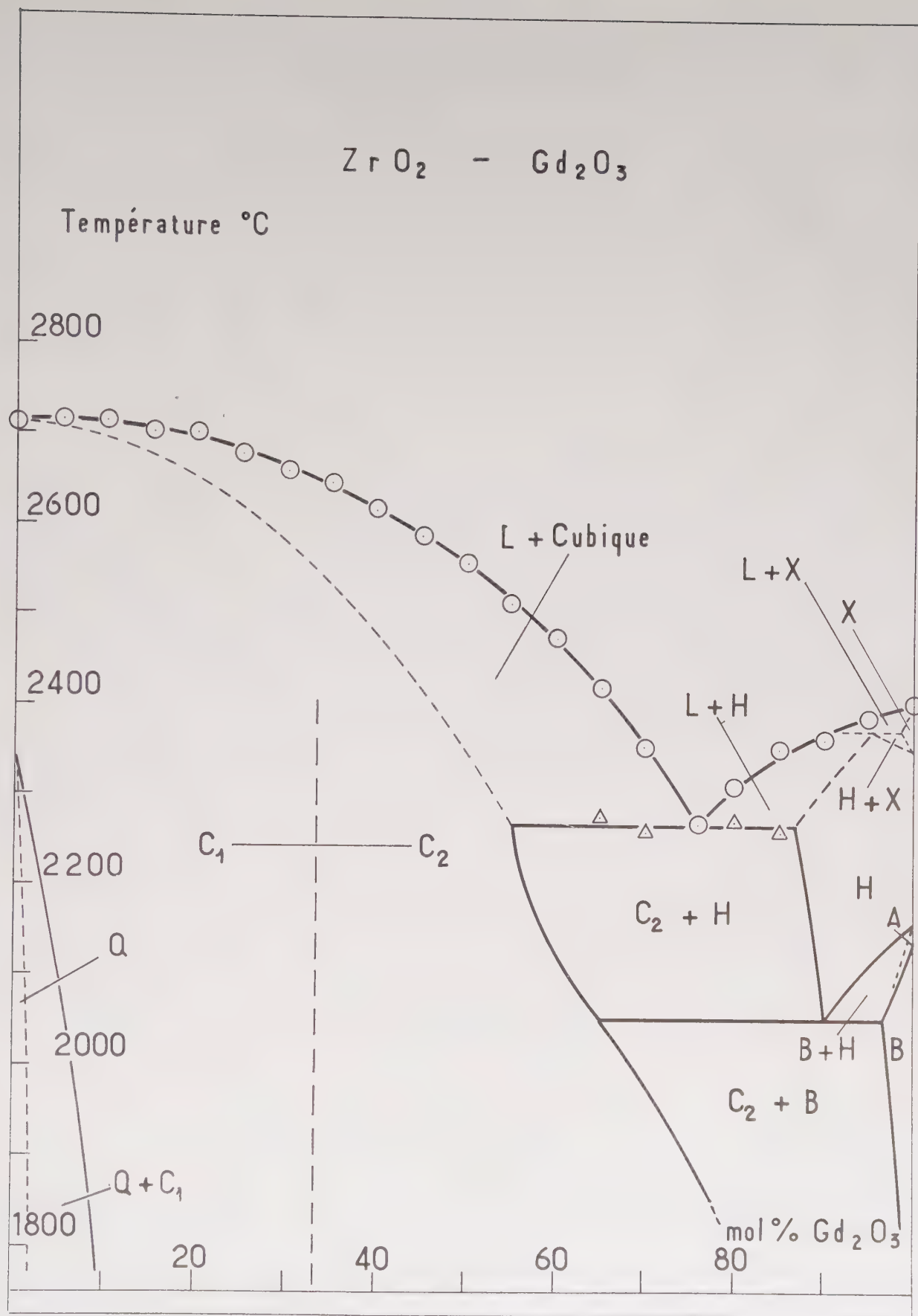


FIGURE 44 - Diagramme de solidification et diagramme de phases de haute température du système  $\text{ZrO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ .



#### 4 - 3 - Décomposition à plus basse température de la solution solide H.

La structure hexagonale H des sesquioxydes de samarium et de gadolinium se transforme successivement à températures décroissantes, dans les variétés hexagonale A, monoclinique B et cubique  $C_2$ . Cette dernière forme est difficilement atteinte lorsque le produit a subi, comme c'est le cas ici, un traitement thermique à température élevée. Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux deux types de transformations entre phases hexagonales H et A et entre phases hexagonales et monoclinique H (ou A) et B.

##### 4 - 3 - 1 - Système $ZrO_2$ - $Sm_2O_3$ .

Les courbes de refroidissement des deux solutions homogènes 2,5 mol %  $ZrO_2$ -97,5 mol %  $Sm_2O_3$  et 5 mol %  $ZrO_2$ -95 mol %  $Sm_2O_3$  présentent, outre l'effet thermique relatif à la transformation  $X \rightarrow H$ , une anomalie thermique située respectivement à 2100° et 2040°C traduisant la transformation  $H \rightarrow A$  de ces solutions. L'examen par diffraction X n'a pas permis de déceler une transformation de ce genre, compte-tenu de la volatilité de l'oxyde de samarium à haute température.

Une transition entre structures hexagonale A et monoclinique B s'observe particulièrement bien sur les diagrammes de poudre à haute température (figure 41). Les résultats sont les suivants:

- l'addition de zircone tend à accroître légèrement la température de transformation entre les structures B et A. Cette augmentation est sensible au niveau des solutions solides homogènes pour lesquelles on note l'absence de phase cubique quelle que soit la température. La transformation s'effectue selon le processus  $B \rightarrow B+A \rightarrow A$  (tableau XV).

- au-delà de 10 mol %  $ZrO_2$  et jusqu'à 30 mol %  $ZrO_2$  environ, la transformation de la structure B en structure A est à peu près isotherme. La transformation est du type eutectoïde (figure 46).

##### 4 - 3 - 2 - Système $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$ .

Pour l'oxyde pur, le domaine d'existence de la phase hexagonale A est réduit à une vingtaine de degrés. Compte-tenu des résultats précédents concernant la transformation  $A \rightarrow H$  dans le cas des solutions solides  $x ZrO_2 \cdot (1-x) Ln_2O_3$  on peut penser, bien que le résultat ne soit pas accessible à l'expérimentation, à la non-existence de la phase hexagonale A dès que la concentration en zircone excède quelques molécules pour cent.

L'addition de zirconne abaisse la température de la transformation  $B \rightarrow H$  au niveau des solutions solides homogènes c'est à dire pour toutes concentration en zirconne inférieure à 10 mol %.

La transformation  $B \rightarrow H$  s'effectue par l'intermédiaire d'un domaine biphasé  $H + B$  dont on a défini (figure 47) l'existence.

Dans le cas présent, deux effets thermiques sont observables pour les solutions contenant 2,5 et 5 mol %  $ZrO_2$  (tableau XV). Ils traduisent la transformation  $H \rightarrow B$  en question et se situent respectivement à 2080°C et 2040°C. La phase hexagonale  $H$  homogène cesse d'exister au-dessous de 2050°C. La transformation du type eutectoïde a été mise en évidence pour un produit de composition 10 mol %  $ZrO_2$ -90 mol %  $Gd_2O_3$ . La solution solide en question se décompose en deux phases, l'une de structure monoclinique  $B$  et de composition approximative 3 mol %  $ZrO_2$ -97 mol %  $Gd_2O_3$ , l'autre de structure cubique  $C_2$  et de composition voisine de 33 mol %  $ZrO_2$ -67 mol %  $Gd_2O_3$ .

#### 4 - 4 - Les phases cubiques homogènes $C_1$ et $C_2$ de haute température.

Au-delà de la composition limite de l'eutectique 45 mol %  $ZrO_2$ -55 mol %  $Ln_2O_3$  ( $Ln = Sm$  et  $Gd$ ) et pour les produits de plus forte teneur en zirconne, on observe une solubilité totale de l'oxyde de zirconium dans l'oxyde de lanthanide. La phase conserve son homogénéité dans tout le domaine des températures exploré jusqu'à la fusion.

Les diagrammes de Debye-Scherrer de très haute température ( $T > 2000^\circ C$ ) sont spécifiques d'une structure cubique, soit du type  $Tl_2O_3$ , soit du type fluorine. La transition entre ces deux structures est continue et l'on ne possède aucun critère expérimental permettant de définir une frontière entre les deux phases.

A très haute température ( $T > 2000^\circ C$ ), la structure de la phase homogène est cubique, soit du type  $Tl_2O_3$ , soit du type fluorine. La transition entre ces deux phases est continue et l'on ne possède aucun critère expérimental permettant de définir une frontière entre les deux phases.

On a défini toutefois une limite théorique pour le rapport cationique  $Zr^{++++}/Ln^{+++} = 1$ . Les diagrammes de Debye-Scherrer de haute température présentent dans tous les cas les interférences rela-

tives au réseau cubique à faces centrées (type fluorine); les raies de sur-structure caractéristiques du réseau cubique type  $Tl_2O_3$  ont une intensité trop faible pour être repérable. Il est possible d'expliquer cela par la forte concentration en ions  $Zr^{+++}$  et par la valeur élevée de la température qui favorisent l'un et l'autre le caractère désordonné du réseau cristallin. On a déterminé les variations des paramètres à la température ordinaire des diverses solutions solides homogènes  $x ZrO_2 - (1-x)Ln_2O_3$  avec  $Ln = Sm, Eu, Gd$ . La loi de variation traduit bien l'idée de continuité entre phases  $C_1$  et  $C_2$  (tableau XVII).

TABLEAU XVII - Paramètres des mailles cubiques des types  $C_1$  et  $C_2$  des solutions solides formées par la zirconne avec les oxydes de samarium, d'euprasiu et de gadolinium (Å)  
(\*) demi-paramètre de la maille  $C_2$

| Mol % $Ln_2O_3$ | 5                 | 7,5               | 10                | 15                | 20                | 25                | 30                | 35                  | 40                  | 45                  | 50                  | 55                  | 60              | 65 | 70 |
|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|----|----|
| $ZrO_2-Sm_2O_3$ | maille<br>cubique |                   | 5,17 <sub>2</sub> | 5,20 <sub>0</sub> | 5,22 <sub>3</sub> | 5,24 <sub>9</sub> | 5,28 <sub>3</sub> | 5,30 <sub>3</sub> * | 5,31 <sub>7</sub> * | 5,34 <sub>0</sub> * | 5,35 <sub>4</sub> * | 5,36 <sub>5</sub> * | domaine biphasé |    |    |
| $ZrO_2-Eu_2O_3$ |                   |                   | 5,16 <sub>8</sub> | 5,18 <sub>9</sub> | 5,21 <sub>4</sub> | 5,23 <sub>8</sub> | 5,25 <sub>9</sub> | 5,28 <sub>0</sub> * | 5,29 <sub>6</sub> * | 5,31 <sub>9</sub> * | 5,33 <sub>5</sub> * | 5,34 <sub>3</sub> * | domaine biphasé |    |    |
| $ZrO_2-Gd_2O_3$ |                   | 5,15 <sub>3</sub> | 5,16 <sub>3</sub> | 5,18 <sub>8</sub> | 5,21 <sub>0</sub> | 5,23 <sub>1</sub> | 5,25 <sub>0</sub> | 5,27 <sub>5</sub> * | 5,29 <sub>1</sub> * | 5,30 <sub>3</sub> * | 5,31 <sub>2</sub> * | 5,32 <sub>6</sub> * | $C_2 + B$       |    |    |

Dans le seul cas du système  $ZrO_2-Sm_2O_3$  la phase cubique homogène de la solution désordonnée de composition  $2 ZrO_2-Sm_2O_3$  se transforme en une phase ordonnée du type pyrochlore au-dessous de  $2025^\circ C$ . Le composé défini possède un caractère non stoechiométrique et dissout une certaine quantité de zirconne ou d'oxyde de samarium.

Cette addition abaisse rapidement la température de transformation entre phases ordonnées et désordonnées. On note  $1900^\circ C$  pour les solutions 70 mol %  $ZrO_2-30$  mol %  $Sm_2O_3$  et 65 mol %  $ZrO_2-35$  mol %  $Sm_2O_3$ .

Les courbes de refroidissement des produits au voisinage de la composition  $Sm_2Zr_2O_7$  ne laissent apparaître aucun effet thermique en phase solide, la transition entre les deux structures s'effectuant à une température beaucoup trop éloignée du point de solidifica-

tion. Cependant il convient de noter que le solidus du système  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  présente à ce niveau des compositions, une légère inflexion analogue à celle qui se produit dans le système  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ . On pourrait donc penser qu'un pyrochlore partiellement ordonné pourrait subsister jusqu'à la fusion.

On a défini la dilatation thermique de certaines solutions solides cubiques (figure 48).

#### 4 - 5 - Effets de la trempe sur les phases de haute température.

Les produits de diverses compositions des systèmes  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  ont subi une trempe au point de fusion.

Les produits riches en sesquioxyde de lanthanide susceptibles de présenter au voisinage de la fusion une phase homogène de structures hexagonale H ou cubique X, conservent après la trempe, leur homogénéité. Les structures H ou X subissent une transformation en une structure monoclinique B. La nouvelle phase le plus souvent, est hors de l'équilibre thermodynamique. Ce phénomène est à rapprocher de celui observé pour les systèmes  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  dans lesquels la phase cubique X homogène donne naissance lors de la trempe à une phase homogène hexagonale A (tableau XVIII).

TABLEAU XVIII - Effets de la trempe sur les phases de haute température.

a) phases à l'équilibre au voisinage de la fusion  
b) phases trempées  
en zone hachurée) zircon non stabilisée.

| Mol % $\text{Ln}_2\text{O}_3$            | 10                            | 20 | 30 | 40 | 50 | 60                     | 70 | 80 | 90     |
|------------------------------------------|-------------------------------|----|----|----|----|------------------------|----|----|--------|
| $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (a) | $C_1 \longleftrightarrow C_2$ |    |    |    | ou | $C_2 + H$<br>$C_2 + A$ | ou |    | H ou X |
| $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (b) | $C_1 \longleftrightarrow C_2$ |    |    |    |    | $C_2 + A$              |    | A  | B      |
| $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (a) | non examiné                   |    |    |    |    |                        |    |    |        |
| $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (b) | $C_1 \longleftrightarrow C_2$ |    |    |    |    | $C_2 + B$              |    |    | B      |
| $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (a) | $C_1 \longleftrightarrow C_2$ |    |    |    |    | $C_2 + H$              |    |    | H   X  |
| $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (b) | $C_1 \longleftrightarrow C_2$ |    |    |    |    | $C_2 + B$              |    |    | B      |

Les produits trempés au niveau de l'eutectique sont constitués de deux phases, l'une de structure cubique ( $C_2$ ), l'autre de structure monoclinique B, ou hexagonale A, selon le cas étudié:

- dans le cas du système  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  on observera  $C_2 + B$  pour la composition 15 mol %  $\text{ZrO}_2$ -85 mol %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $C_2 + A$  pour toute autre composition de l'eutectique.

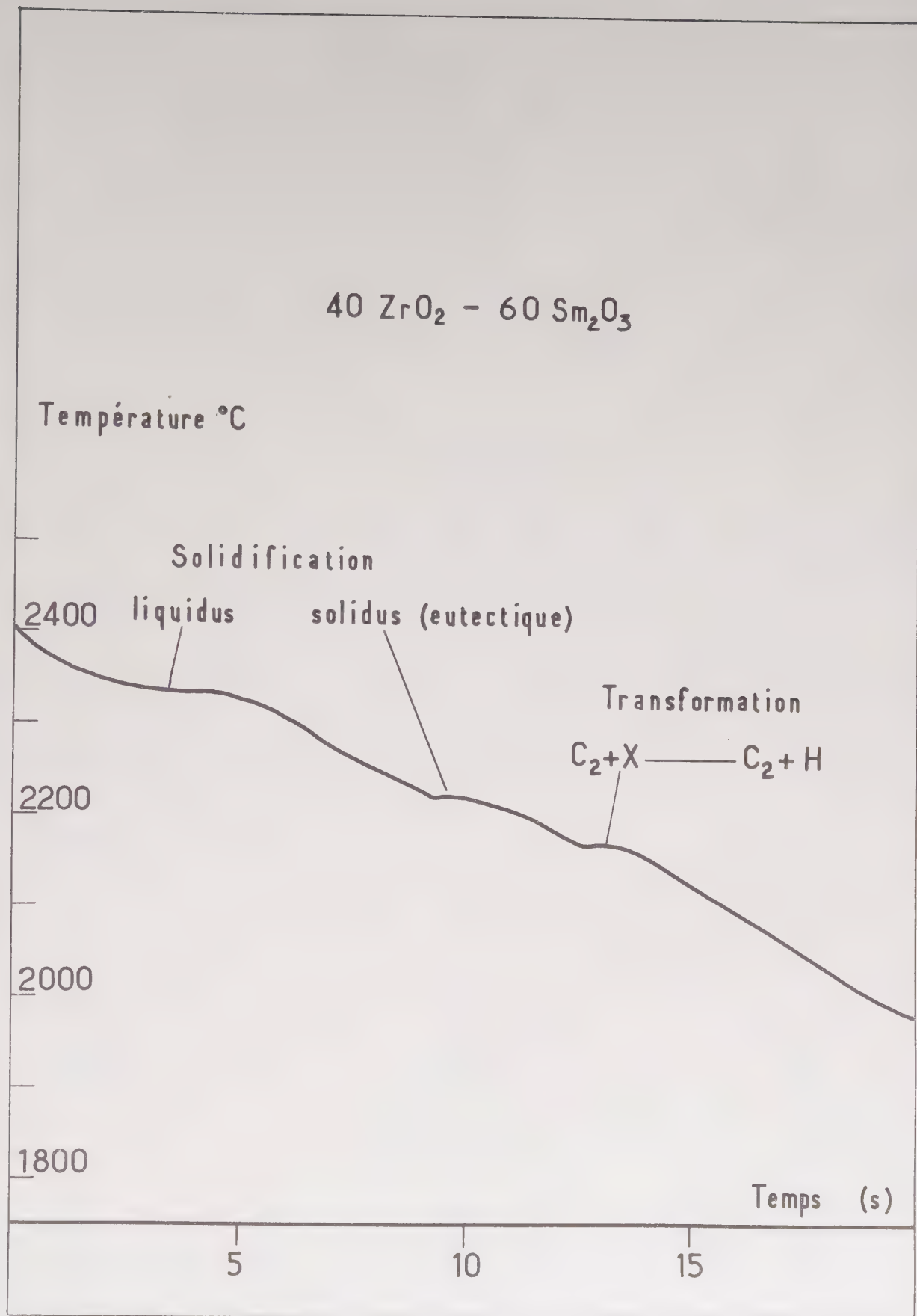


FIGURE 45 - Courbe d'analyse thermique de la solution  $40 \text{ ZrO}_2 - 60 \text{ Sm}_2\text{O}_3$ .



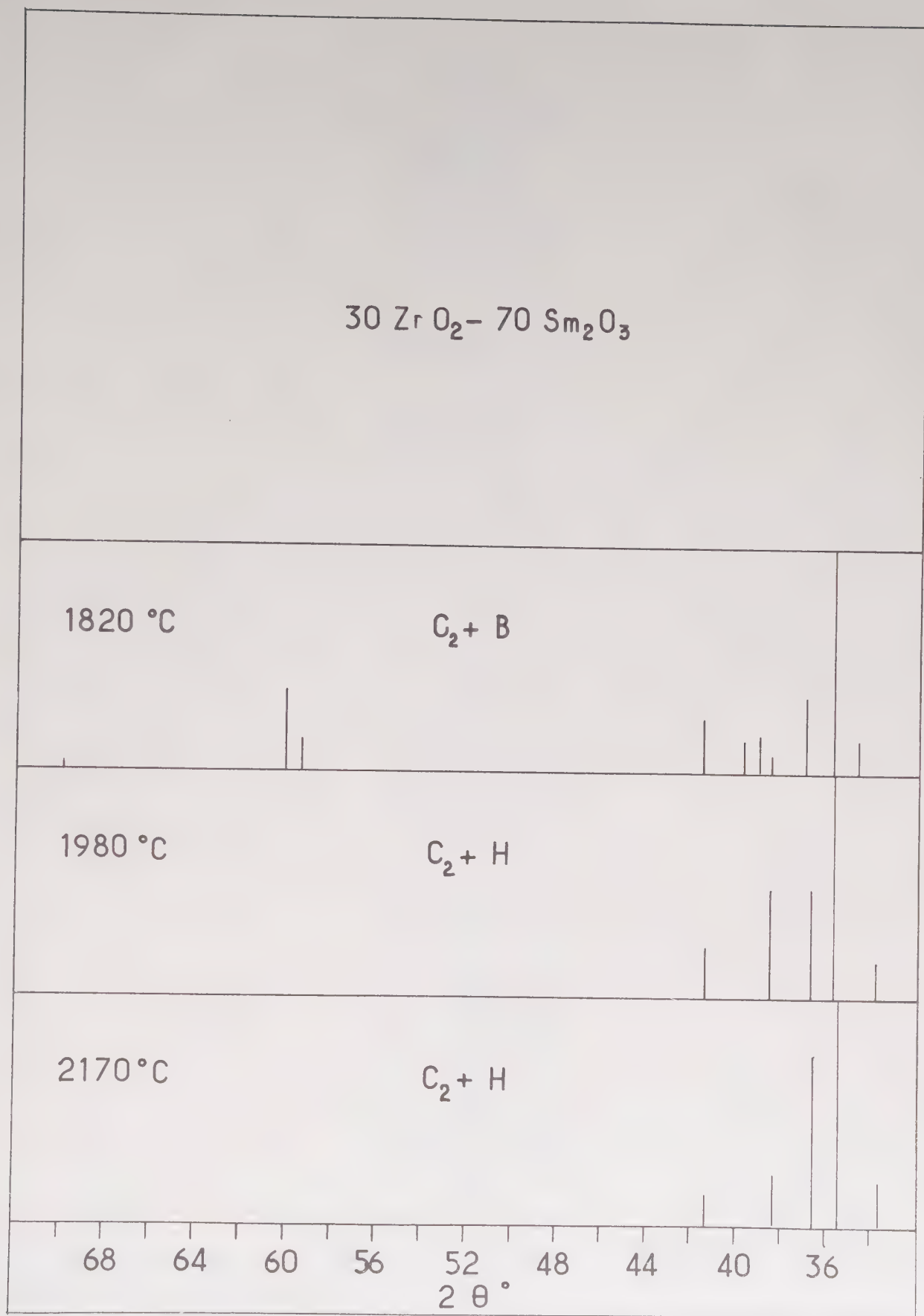


FIGURE 46 - Diagrammes de poudre de haute température (FeK $\alpha$ ) de la solution  $30 \text{ ZrO}_2 - 70 \text{ Sm}_2\text{O}_3$  (milieu neutre).



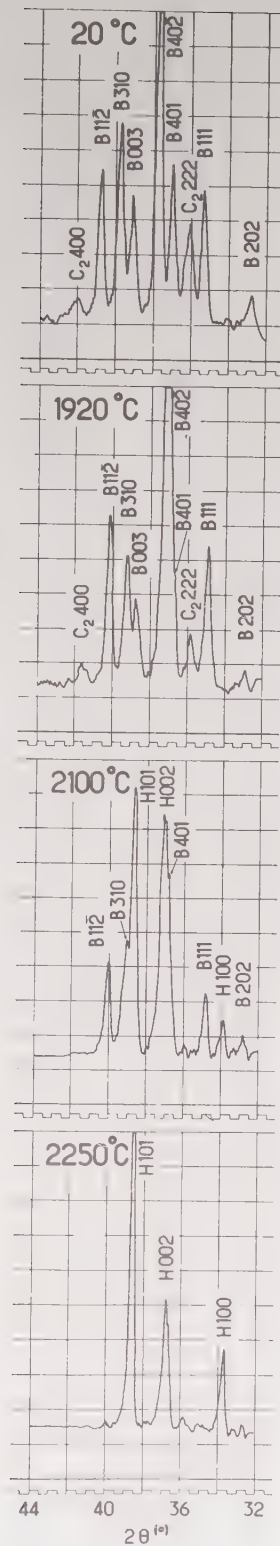


FIGURE 47 - Diagrammes de poudres de haute température (FeK $\alpha$ ) de la solution 5 ZrO<sub>2</sub>-95 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (milieu réducteur)



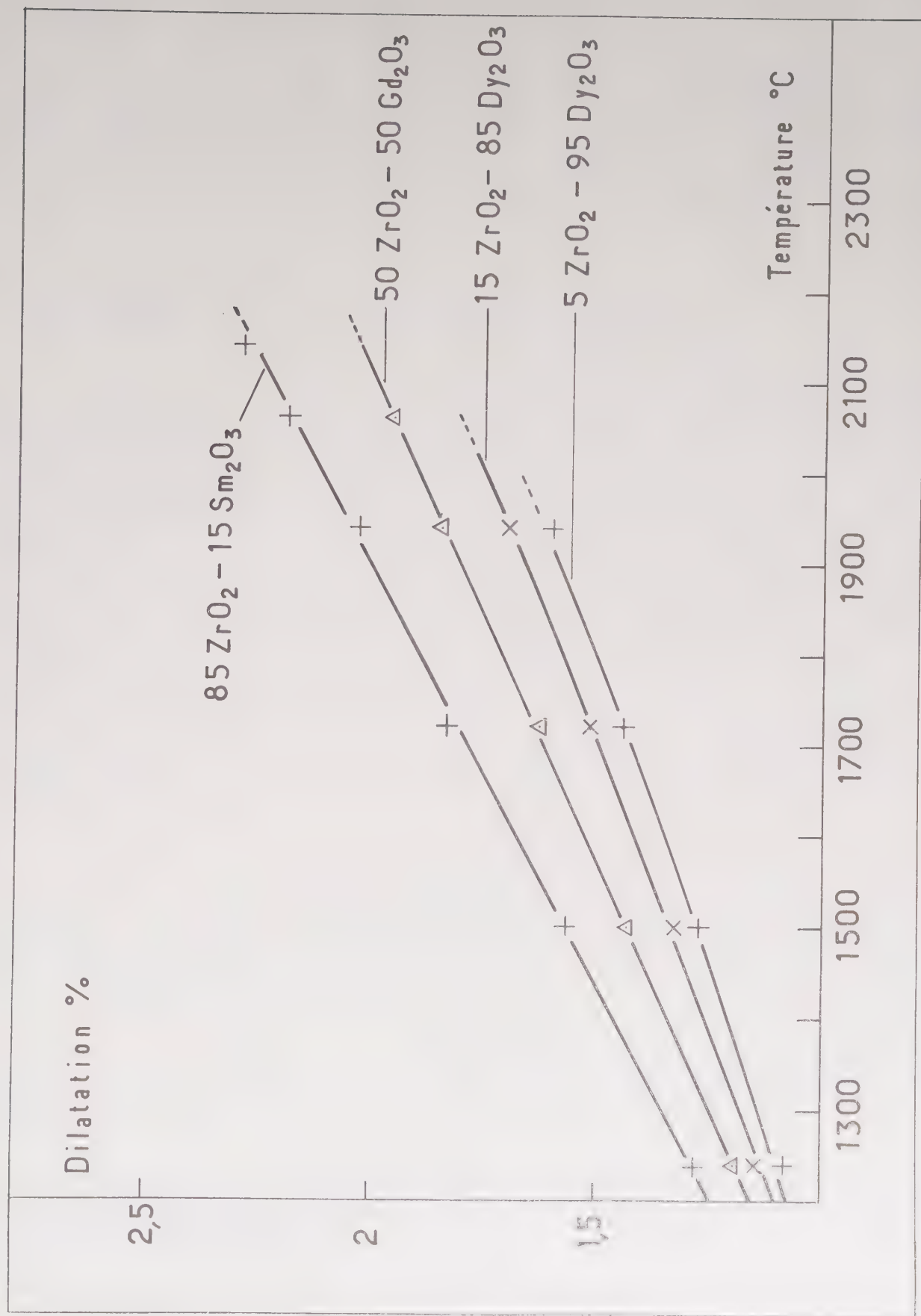


FIGURE 48 - Dilatations thermiques des solutions 85 ZrO<sub>2</sub>-15 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 ZrO<sub>2</sub>-50 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15 ZrO<sub>2</sub>-85 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 5 ZrO<sub>2</sub>-95 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (détermination au moyen des rayons X).



- dans le cas du système  $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  la trempe de tout produit du mélange eutectique fait apparaître les deux phases  $\text{C}_2$  et B. Il en est de même pour le système  $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ .

Deux remarques sont à formuler :

- d'une façon générale l'étendue du domaine biphasé  $\text{C}_2 + \text{B}$  dans les produits trempés correspond précisément à celle de l'eutectique du système.
- les limites du domaine d'existence de la phase monoclinique trempée sont toujours plus étendues que celles de la phase thermodynamiquement stable.

#### 5 - LES SYSTEMES $\text{ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ , $\text{ErO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ et $\text{ZrO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ .

Le polymorphisme des sesquioxydes de terbium, de dysprosium et d'holmium se caractérise par l'analogie des différentes transformations subies par le réseau cristallin qui présente une structure cubique du type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , stable à la température ordinaire, une structure monoclinique à température moyenne et enfin une structure hexagonale H à haute température.

On détermine les diagrammes de solidification pour les systèmes  $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ . Par contre la rareté de l'oxyde de terbium n'a pas permis de procéder à l'étude par l'analyse thermique du système  $\text{ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ . Seul l'oxyde pur (figure 49) a été examiné par cette méthode. On étudie ensuite l'influence exercée par la dissolution de zircon dans les diverses variétés des sesquioxydes sur la stabilité des solutions résultantes.

L'oxyde de terbium utilisé se présente sous la forme peroxydée voisine de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . Il est réduit à sa forme sesquioxyde par un chauffage à  $900^\circ\text{C}$  dans l'hydrogène, avant d'être engagé dans la zircon. Les globules de produits fondus à l'air sont à nouveau réduits avant de procéder à tout examen.

Une étude particulière du système  $\text{Tb}^{+++}$ .  $\text{Tb}^{++++}$ .  $\text{Zr}^{++++}$ .  $\text{O}^{--}$  à haute température est développée dans le chapitre V du mémoire.

#### 5 - 1 - Les solutions solides de la zircon dans les sesquioxydes de terbium, de dysprosium et d'holmium.

Des quantités plus ou moins importantes

de zirconne peuvent être dissoutes dans les oxydes de terbium, de dysprosium et d'holmium. Les solutions solides homogènes des variétés cubique, monoclinique et hexagonale sont examinées aux rayons X à haute température.

### 5 - 1 - 1 - Phase cubique.

La variété cubique type  $Tl_2O_3$  des oxydes purs  $Tb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$  et  $Ho_2O_3$  est thermiquement stable depuis la température ordinaire jusqu'à respectivement  $1500^\circ$ ,  $1860^\circ$ ,  $2090^\circ C$ . La substitution progressive des ions  $Zr^{++++}$  aux ions  $Ln^{+++}$  ( $Ln = Tb, Dy$  et  $Ho$ ) augmente considérablement le domaine de stabilité thermique de la solution homogène. On a défini à partir des diagrammes de Debye Scherrer à haute température les différents domaines de stabilité en fonction de la composition du produit, lorsque les limites de stabilité sont atteintes, on observe l'apparition de phases nouvelles (tableau XIX):

TABLEAU XIX - Températures ( $T^\circ C$ ) d'apparition des phases monocliniques B et hexagonales H dans les solutions solides  $ZrO_2-Ln_2O_3$  ( $Ln = Tb, Dy$  et  $Ho$ ) sur les diffractogrammes de haute température

- a) apparition de la phase hexagonale H homogène
- b) apparition de la phase hexagonale H non homogène
- c) apparition de la phase monoclinique B

| Mol % $\text{Ln}_2\text{O}_3$        |     | 55                   | 60                   | 65   | 70   | 75   | 80   | 85   | 90   | 95   | 97,5 | 100  |      |
|--------------------------------------|-----|----------------------|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\text{ZrO}_2\text{Tb}_2\text{O}_3$  | (a) | phase H non homogène |                      |      |      |      |      |      |      | 2100 | 2130 | 2150 |      |
|                                      | (b) | 2200                 | 2100                 | 2100 | 2050 | 2050 | 2050 | 2030 | 2030 | 2050 | 2050 |      |      |
|                                      | (c) | phase B inexistante  |                      |      |      |      |      |      |      | 1950 | 1850 | 1700 | 1500 |
| $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ | (a) | phase H              | phase H non homogène |      |      |      |      |      |      |      | 2180 | 2180 | 2200 |
|                                      | (b) | inexist.             | 2230                 | 2180 | 2150 | 2150 | 2150 | 2150 | 2150 | 2130 | 2130 |      |      |
|                                      | (c) | phase B inexistante  |                      |      |      |      |      |      |      |      | 2000 | 1860 |      |
| $\text{ZrO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ | (a) | phase H              | phase H non homogène |      |      |      |      |      |      |      | 2280 |      | 2240 |
|                                      | (b) | inexist.             | 2280                 | 2250 | 2250 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2220 |      |      |      |
|                                      | (c) | phase B inexistante  |                      |      |      |      |      |      |      |      |      | 2170 |      |

- de structure monoclinique B pour les seuls systèmes  $ZrO_2-Tb_2O_3$  et  $ZrO_2-Dy_2O_3$ . Cette phase monoclinique n'a pu être mise en évidence que pour les produits dont la teneur en zirconne est faible : 10 mol %  $ZrO_2$  maximum pour  $ZrO_2-Tb_2O_3$  et 2,5 mol %  $ZrO_2$  maximum pour  $ZrO_2-Dy_2O_3$ . Elle

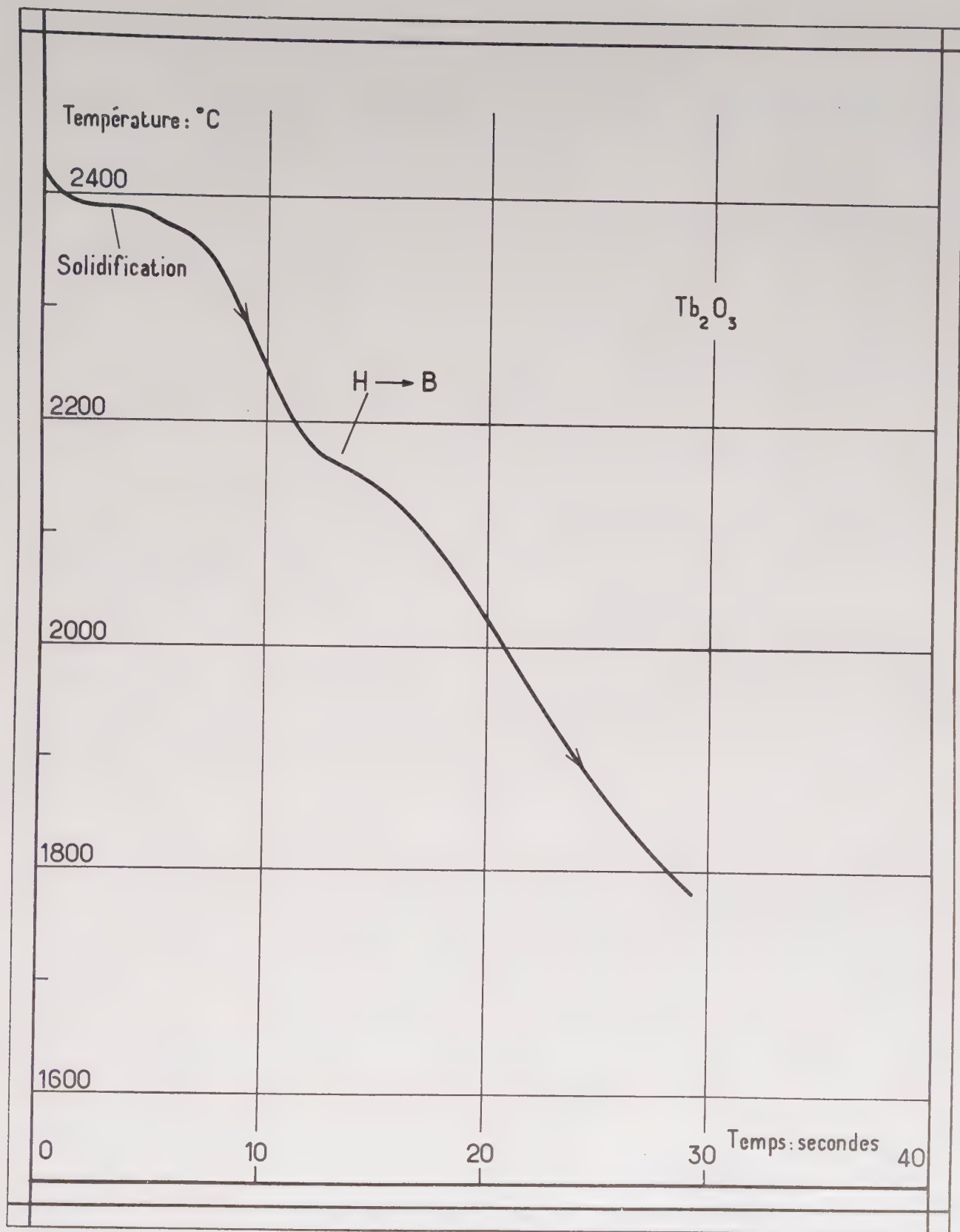


FIGURE 49 - Courbe d'analyse thermique de l'oxyde de terbium dans l'air.



n'apparaît pas dans le système  $\text{ZrO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ .

- de structure hexagonale H pour toute autre composition, dont la teneur en zircon est inférieure ou égale à 45 mol %  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ ) ou 35 mol %  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ ).

Au delà des compositions citées et lorsque le produit s'enrichit en zircon la phase homogène cubique conserve sa stabilité jusqu'au point de fusion.

On a déterminé les dilatations thermiques de la maille cubique dans son domaine de stabilité pour certaines solutions solides riches en sesquioxydes (figure 50).

#### 5 - 1 - 2 - Phase monoclinique.

Le domaine de stabilité thermique de la forme monoclinique des oxydes  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  s'étend respectivement sur une gamme de températures de 650°, 340° et 60°C.

L'addition de zircon aux sesquioxydes provoque une importante diminution de cette stabilité. C'est ainsi qu'il n'a jamais été possible de mettre en évidence une phase monoclinique homogène sur les diagrammes de diffraction des solutions étudiées (contenant au moins 2,5 mol %  $\text{ZrO}_2$ ). D'après les constatations que l'on a pu faire, la solubilité maximum de la zircon dans l'oxyde de terbium serait de l'ordre de 2 à 3 molécules pour cent. Dans l'oxyde de dysprosium elle ne serait plus que 1 molécule pour cent. Enfin dans l'oxyde d'holmium elle serait extrêmement faible. Dans tous les cas la phase monoclinique B apparaît en même temps que la phase cubique  $\text{C}_2$ . On rappelle que, compte-tenu des difficultés opératoires inhérentes au dispositif expérimental (diffractomètre à haute température) et surtout aux hétérogénéités de température que l'on a pu observer sur l'échantillon en cours d'essai, il est impossible de préciser les domaines d'homogénéité des phases lorsque ceux-ci sont trop restreints.

#### 5 - 1 - 3 - Phase hexagonale.

La zircon se dissout dans la variété hexagonale H des sesquioxydes de terbium, de dysprosium et d'holmium dans des proportions qui diminuent avec le rayon ionique de l'élément lanthanide. Les teneurs de zircon totalement dissoute sont au maximum et respectivement de 12, 10 et 7 molécules pour cent. On a mis en évidence les trois domaines d'homogénéité au moyen des rayons X à haute température. Au-delà

d'une certaine température (tableau XIX) les diagrammes de poudres se caractérisent par l'apparition de certaines raies de faible intensité indexées dans le réseau hexagonal (type  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) et coexistant avec d'autres pics de diffraction caractéristiques d'une structure monoclinique B et parfois d'une structure cubique  $\text{C}_2$ . Lorsque la température s'élève, les raies hexagonales augmentent progressivement d'intensité (en particulier les raies H (100), H (002) et H (101), tandis que les raies monocliniques et cubiques disparaissent. On a atteint la phase hexagonale pure pour les produits contenant 5 et 10 mol %  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ ) et 5 mol %  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ ) (figure 51). Les différents paramètres des mailles hexagonales des solutions solides en question ont été déterminés (tableau XX).

TABLEAU XX - Paramètres des mailles hexagonales des solutions solides  $x \text{ZrO}_2 \cdot (1-x) \text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = Tb, Dy, Ho, Pr et Y) à haute température.

| Composition                                               | t °C  | a (Å)             | c (Å)             | c/a               |
|-----------------------------------------------------------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 5 mol % $\text{ZrO}_2$ -95 mol % $\text{Tb}_2\text{O}_3$  | 2150° | 3,82 <sub>2</sub> | 6,10 <sub>7</sub> | 1,59 <sub>8</sub> |
| 10 mol % $\text{ZrO}_2$ -90 mol % $\text{Tb}_2\text{O}_3$ | 2150° | 3,82 <sub>2</sub> | 6,11 <sub>0</sub> | 1,60 <sub>0</sub> |
| 5 mol % $\text{ZrO}_2$ -95 mol % $\text{Dy}_2\text{O}_3$  | 2250° | 3,81 <sub>7</sub> | 6,10 <sub>3</sub> | 1,59 <sub>9</sub> |
| 5 mol % $\text{ZrO}_2$ -95 mol % $\text{Ho}_2\text{O}_3$  | 2250° | 3,78 <sub>9</sub> | 6,06 <sub>1</sub> | 1,59 <sub>9</sub> |
| 5 mol % $\text{ZrO}_2$ -95 mol % $\text{Er}_2\text{O}_3$  | 2300° | 3,78 <sub>7</sub> | 6,06 <sub>0</sub> | 1,60 <sub>0</sub> |
| 5 mol % $\text{ZrO}_2$ -95 mol % $\text{Y}_2\text{O}_3$   | 2300° | 3,79              | 6,06 <sub>5</sub> | 1,60 <sub>0</sub> |

Au delà des limites de solubilité de la zirconne dans la variété hexagonale des oxydes étudiés, la quantité de zirconne non solubilisée dans cette structure forme une solution solide de structure cubique du type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . On définit cette phase dans le paragraphe ci-dessous.

## 5 - 2 - Diagrammes de solidification partiels - Eutectiques.

A partir des courbes de refroidissement des produits de diverses compositions on a déterminé les températures de solidification (figures 53 et 54). L'allure de chacun des diagrammes de solidification des systèmes  $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$  est caractérisée par un eutectique de coordonnées:

21 mol %  $\text{ZrO}_2$ -79 mol %  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  à 2270°C  
et 18 mol %  $\text{ZrO}_2$ -82 mol %  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  à 2300°C.

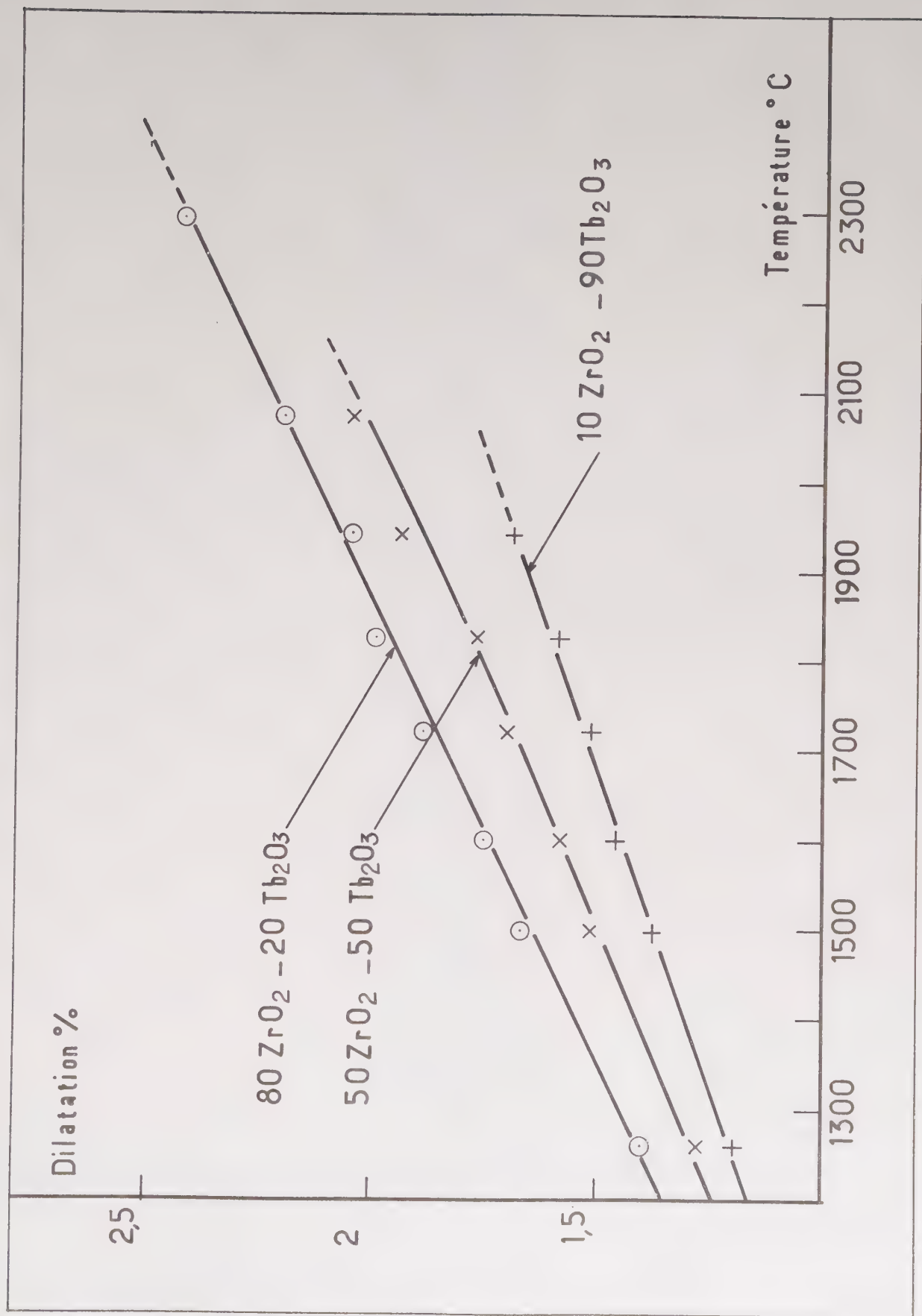


FIGURE 50 - Dilatations thermiques des solutions 80 ZrO<sub>2</sub>-20 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 ZrO<sub>2</sub>-50 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 10 ZrO<sub>2</sub>-90 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (détermination au moyen des rayons X).



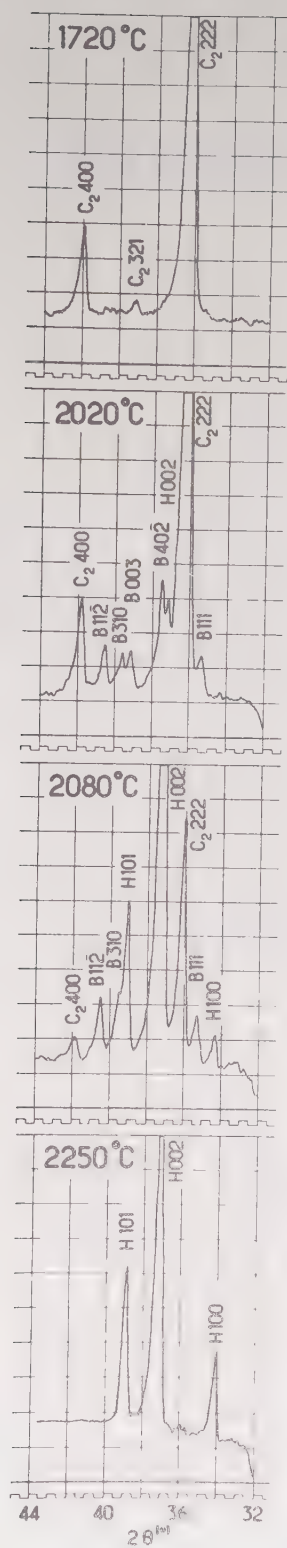


FIGURE 51 - Diagrammes de diffraction X à haute température (FeK $\alpha$ ) de la solution 5 ZrO<sub>2</sub>-95 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (milieu réducteur).



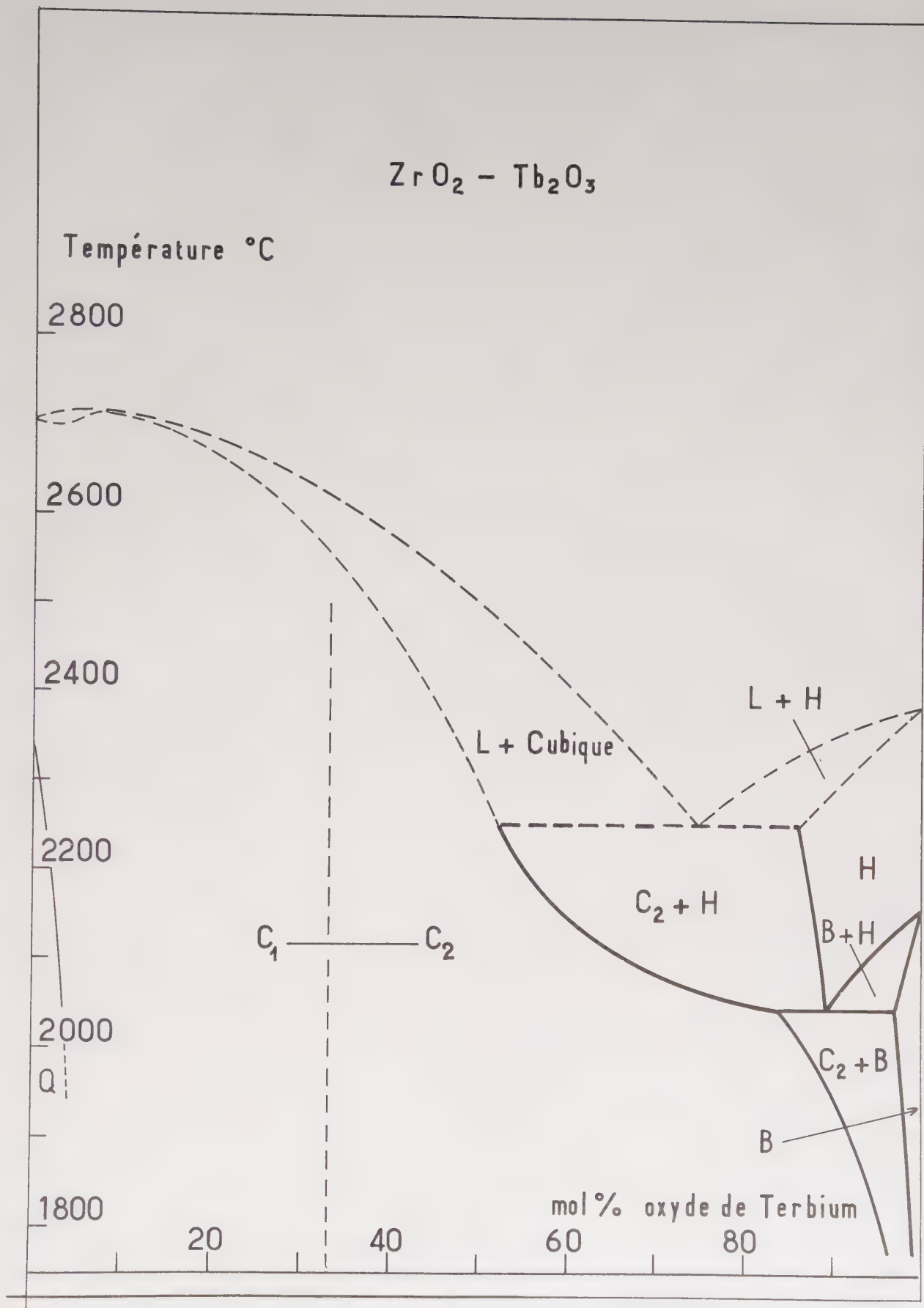


FIGURE 52 - Diagramme de phases de haute température du système  $\text{ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ .



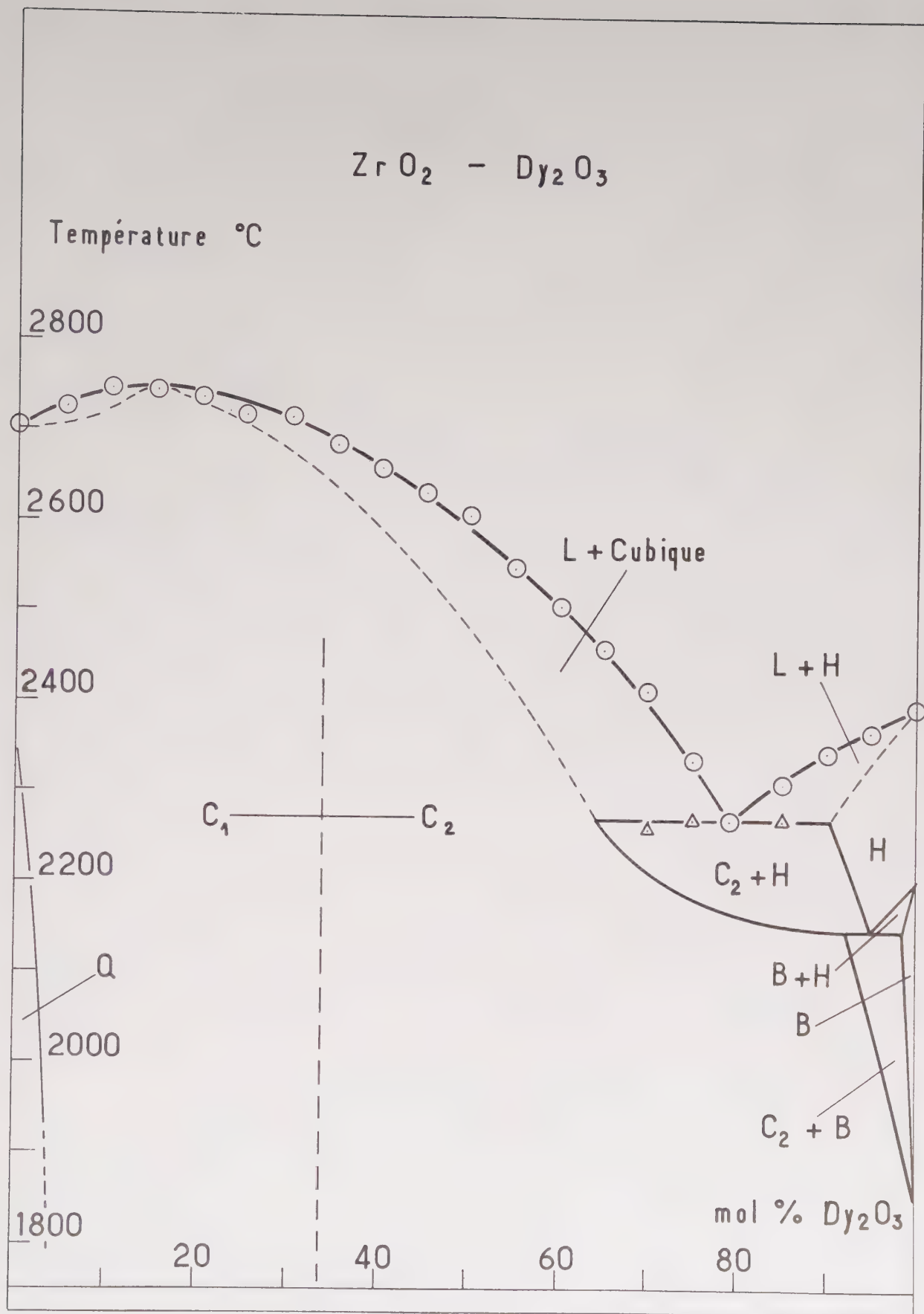


FIGURE 53 - Diagramme de solidification et diagramme de phases de haute température du système  $\text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ .



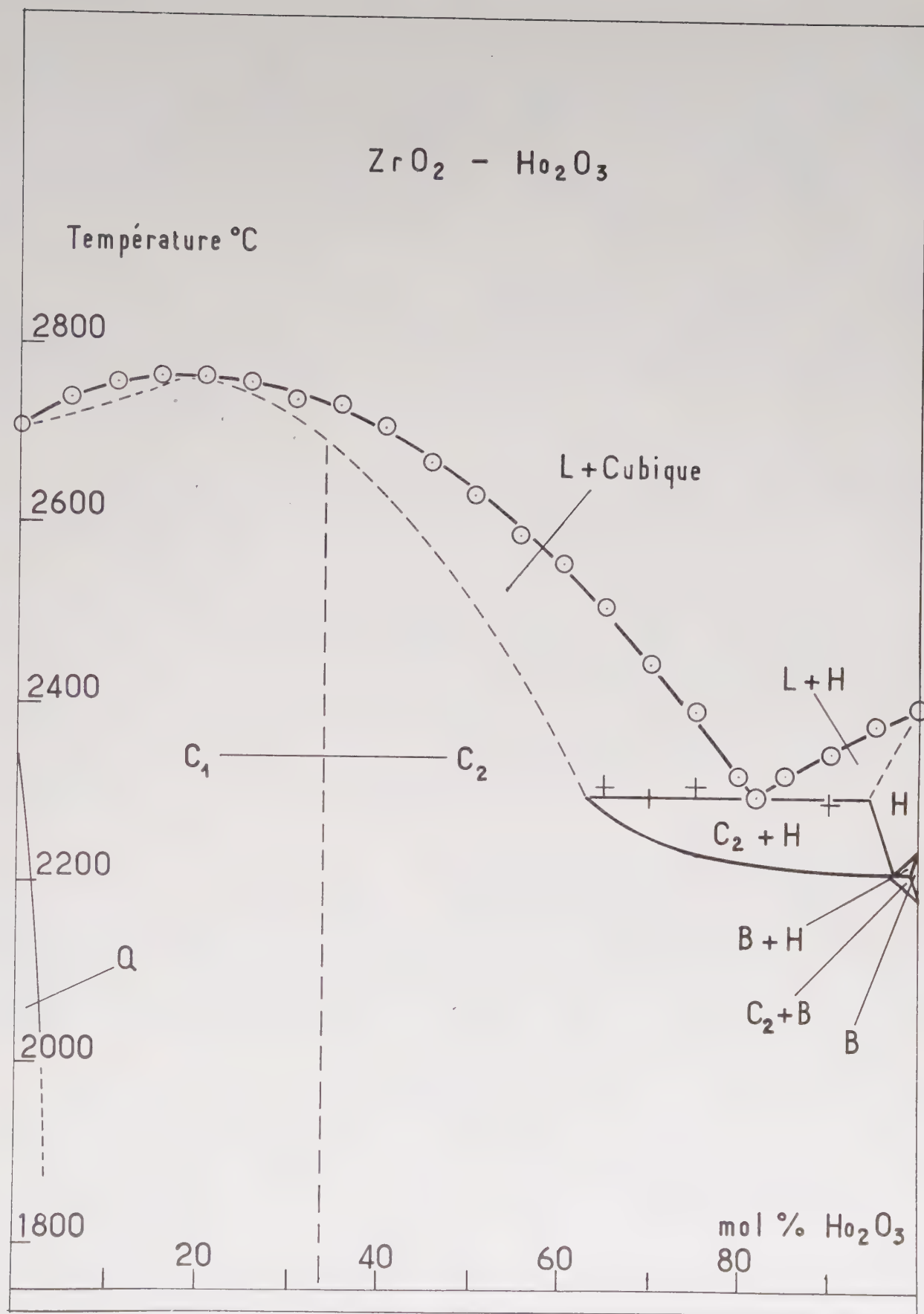


FIGURE 54 - Diagramme de solidification et diagramme de phases de haute température du système  $\text{ZrO}_2 - \text{Ho}_2\text{O}_3$ .



De part et d'autre de l'eutectique, les températures de solidification s'élèvent progressivement et continuellement jusqu'au point de fusion des sesquioxides ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ :  $2400^\circ\text{C}$  et  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ :  $2410^\circ\text{C}$ ) d'un côté et jusqu'au maximum de réfractarité étudié précédemment (chapitre III) de l'autre côté. Les paliers de fin de solidification sont observables pour les produits de compositions eutectiques (figures 55).

Chaque mélange eutectique (figures 56 et 57) est constitué de deux phases : l'une de structure hexagonale H et de compositions 10 mol %  $\text{ZrO}_2$ -90 mol %  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  et 7 mol %  $\text{ZrO}_2$ -93 mol %  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ; l'autre de structure cubique  $\text{C}_2$  et de compositions 38 mol %  $\text{ZrO}_2$ -62 mol %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = Dy et Ho).

L'importante étendue du domaine de co-existence des phases  $\text{C}_2$  et H a été précisée au moyen des rayons X. Ce domaine devient de plus en plus étroit lorsque la température s'abaisse.

Le système  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Tb}_2\text{O}_3$  n'a pas fait l'objet d'une étude à l'analyse thermique. Cependant d'après les résultats obtenus aux rayons X on sait qu'il existe un domaine biphasé  $\text{C}_2$  + H étendu depuis la composition voisine de 45 mol %  $\text{ZrO}_2$ -55 mol %  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  jusqu'à la composition approchée de 12 mol %  $\text{ZrO}_2$ -88 mol %  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ . On a tracé en pointillé sur la figure 52 le palier de fusion de ce mélange eutectique estimé à  $2250^\circ\text{C}$ . L'eutectique pourrait se situer entre 70 et 80 mol %  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ .

L'eutectique est donc encadré par deux phases homogènes ; l'une d'elles, la phase hexagonale H cesse d'exister en-dessous d'une température limite : ( $2050^\circ\text{C}$  pour  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $2150^\circ\text{C}$  pour  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Dy}_2\text{O}_3$  et  $2200^\circ\text{C}$  pour  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ). Elle se transforme dans les trois cas selon un processus eutectoïde en deux phases de structures monoclinique et cubique  $\text{C}_2$ . Les nouvelles compositions de ces phases sont les suivantes:

- TABLEAU XXI -

|                                          | Phase B                              | Phase $\text{C}_2$                  |
|------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{ZrO}_2$ - $\text{Tb}_2\text{O}_3$ | 2 à 3 mol % $\text{ZrO}_2$           | 15 mol % $\text{ZrO}_2$             |
| $\text{ZrO}_2$ - $\text{Dy}_2\text{O}_3$ | 1 mol % $\text{ZrO}_2$ environ       | 7 mol % $\text{ZrO}_2$              |
| $\text{ZrO}_2$ - $\text{Ho}_2\text{O}_3$ | teneur en $\text{ZrO}_2$ très faible | inférieure à 5 mol % $\text{ZrO}_2$ |

Un certain nombre d'anomalies thermiques sont observables sur les courbes de refroidissement de quelques solutions solides riches en oxyde de dysprosium et d'holmium (tableau XXII)

TABLEAU XXII - Températures ( $t^{\circ}\text{C}$ ) des anomalies thermiques observées sur les courbes de refroidissement des solutions solides en-dessous du point de fusion.

| Mol % $\text{Ln}_2\text{O}_3$        | 70                                                                       | 75 | 80 | 85 | 90                                                          | 95 | 97,5                                                  | 100 |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----|----|----|-------------------------------------------------------------|----|-------------------------------------------------------|-----|
| $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ | 2095° 2120° 2130° 2030°<br>transformation H $\rightarrow$ C <sub>2</sub> |    |    |    | 2080° 2120° 2165° 2200°<br>transformation H $\rightarrow$ B |    |                                                       |     |
| $\text{ZrO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ | 2190° 2200° 2200° 2220°<br>transformation H $\rightarrow$ C <sub>2</sub> |    |    |    |                                                             |    | 2190° 2240°<br>transf. H $\rightarrow$ B              |     |
|                                      |                                                                          |    |    |    |                                                             |    | 2100° 2180°<br>transf. B $\rightarrow$ C <sub>2</sub> |     |

Dans le cas du système  $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$  ces effets traduisent la disparition de la forme hexagonale H. On constate que dans le domaine des solutions homogènes ( $0 < \text{mol \% ZrO}_2 < 10$ ) les températures des effets thermiques décroissent lorsque la teneur en zircone augmente. Dans le cas du système  $\text{ZrO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ , deux effets thermiques successifs apparaissent au long d'une même courbe de refroidissement pour l'oxyde d'holmium pur et la solution 2,5 mol %  $\text{ZrO}_2\text{-97,5 mol \% Ho}_2\text{O}_3$ . Ils correspondent successivement aux transformations des types H  $\rightarrow$  B et B  $\rightarrow$  C<sub>2</sub> ; la transformation H  $\rightarrow$  C<sub>2</sub> dans le mélange eutectique se traduit par un effet thermique au voisinage de 2200°C.

Le domaine d'homogénéité de la phase cubique C<sub>2</sub> (deuxième phase de l'eutectique) est extrêmement étendu. La phase est stable jusqu'à la fusion.

### 5 - 3 - Effets de la trempe sur les produits fondus.

Tous les produits formés par la zircone avec les oxydes de dysprosium et d'holmium trempés au point de fusion ont été examinés par diffraction X à la température ambiante. Pour toutes les compositions, les diagrammes de poudres révèlent l'existence d'une seule phase de structure cubique C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub> à l'exception des produits très riches en oxyde de zirconium (zircons non stabilisées). La transition entre les deux variétés cubiques est continue. Les raies de surstructuration caractéristiques de la phase pseudo-ordonnée (C<sub>2</sub>) apparaissent pour toutes compositions depuis

20  $\text{ZrO}_2$  - 80  $\text{Dy}_2\text{O}_3$

Température .°C

Solidification

Transformation  
Eutectique  $\text{C}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2$

2400

2200

2000

1800

Temps (s)

5

10

15

FIGURE 55 - Courbe d'analyse thermique de la solution 20  $\text{ZrO}_2$ -80  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .



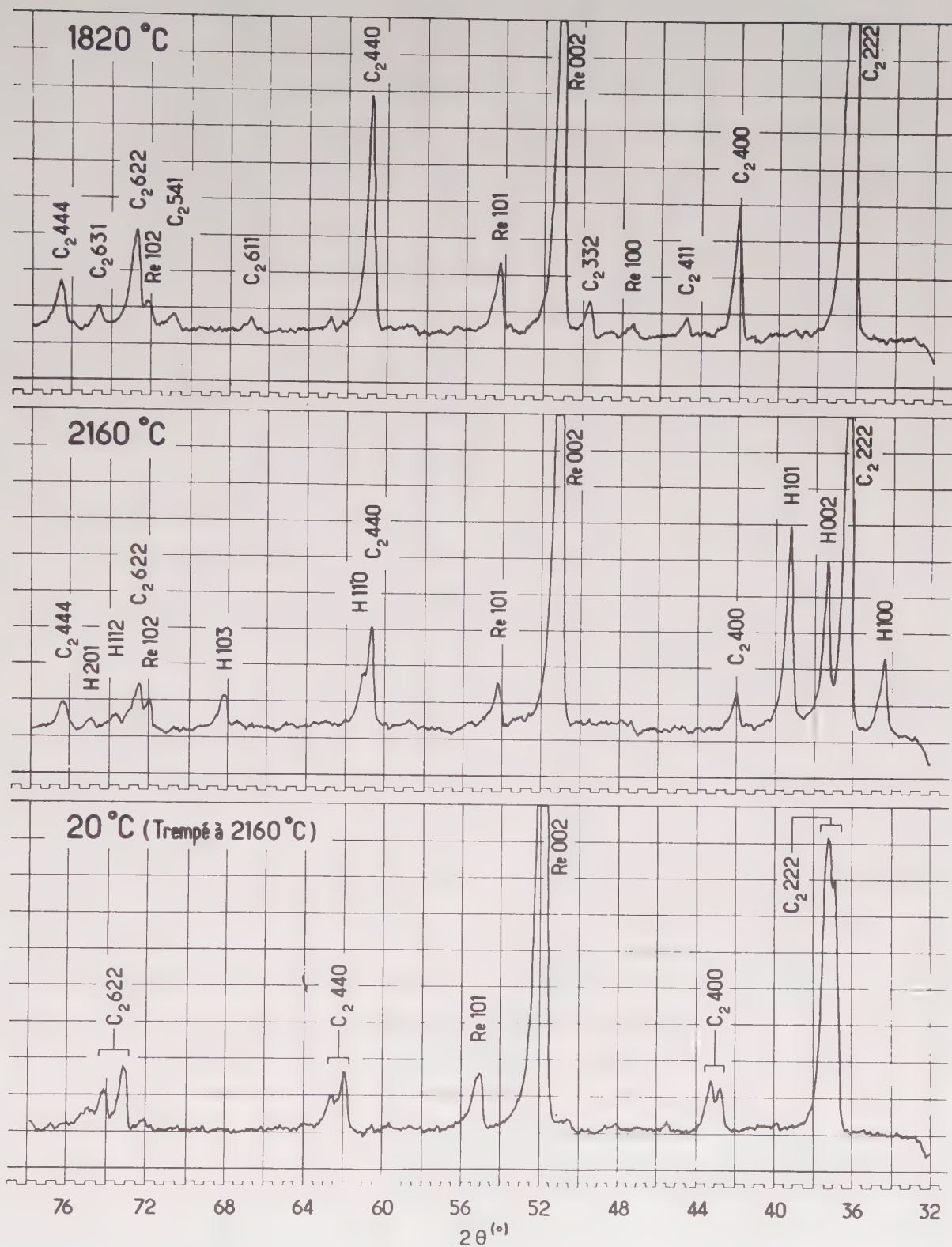


FIGURE 56 - Diagrammes de diffraction X à haute température (FeK $\alpha$ ) de la solution 20 ZrO<sub>2</sub>-80 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (milieu réducteur).



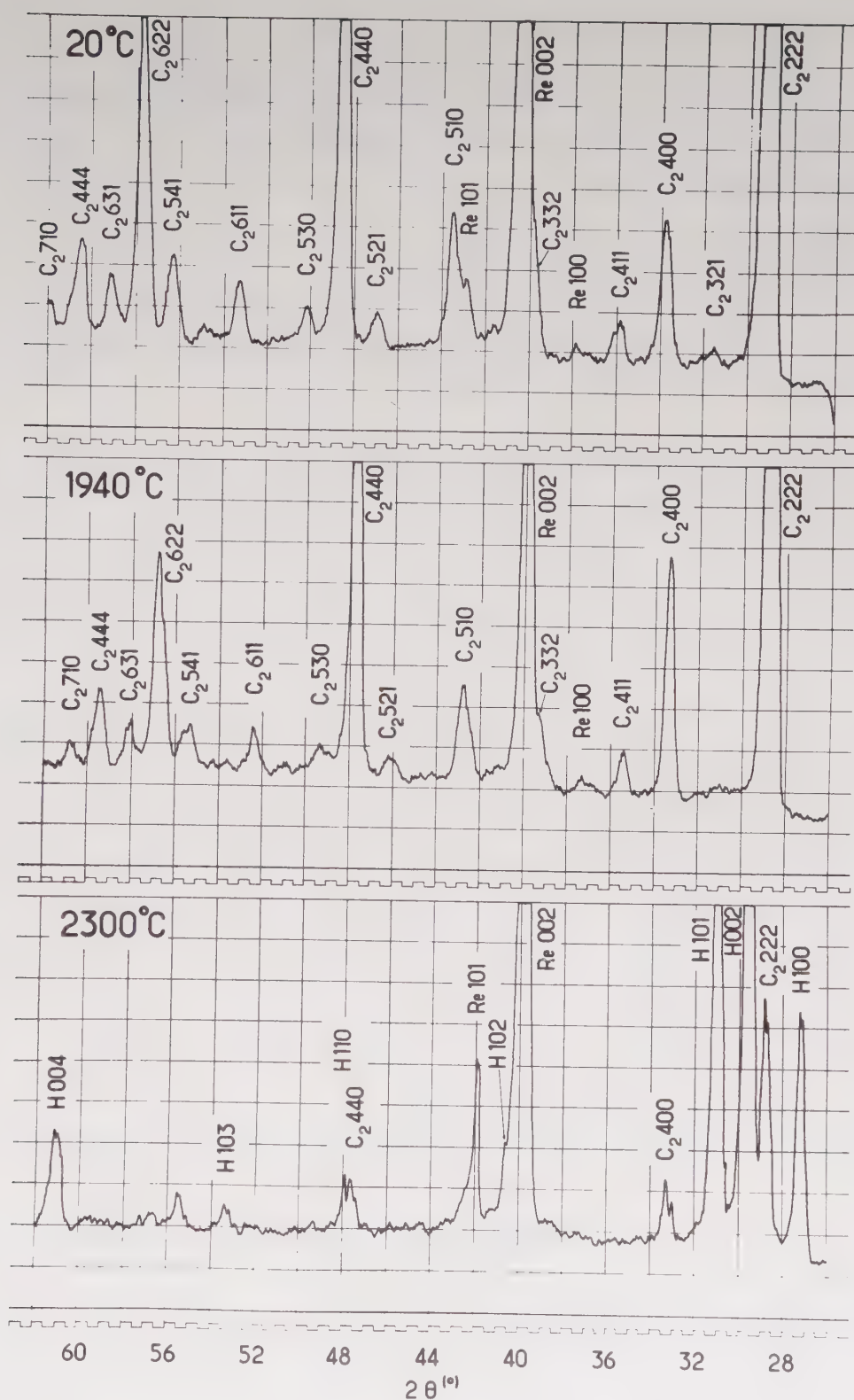


FIGURE 57 - Diagrammes de diffraction X à haute température (CuK $\alpha$ ) de la solution 10 ZrO<sub>2</sub>-90 Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (milieu réducteur).



45 mol %  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  et 40 mol %  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  jusqu'au sesquioxyde pur. On a défini les variations des paramètres des mailles cubiques en fonction de la composition (figure 66). Ces variations suivent une loi continue. On remarquera que les phases hexagonales et monocliniques de haute température ne peuvent être obtenues à la température ambiante même au prix d'une trempe énergique.

Les produits des systèmes zircon-oxyde de terbium trempés au moment de la fusion dans l'air ont une composition globale  $\text{Tb}^{+++}(\text{Tb.Zr})^{++++}\text{O}^{--}$ . L'existence d'ions terbium à l'état tétravalent modifie la nature et la dimension des mailles cristallines (cf. chapitre V-3).

Hors de l'existence des ions  $\text{Tb}^{++++}$  on a trempé les solutions solides en question sur le porte-échantillon du diffractomètre X. La phase hexagonale H de haute température subit une transformation  $\text{H} \rightarrow \text{C}_2$  au moment du refroidissement brutal. Le mélange eutectique  $\text{C}_2 + \text{H}$  se transforme, lui, en deux phases cubiques  $\text{C}_2 + \text{C}_2$  (hors équilibre (figure 56)).

#### 6 - LES SYSTEMES $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ et $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .

La grande similitude du comportement de l'erbium et de l'yttrium engagés dans la zircon incite à grouper ensemble les deux systèmes  $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Cette parentée se retrouve dans le polymorphisme des deux sesquioxydes. En effet à la température ordinaire, leur structure est cubique centrée. Cette forme se conserve jusqu'aux températures respectives de  $2300^\circ$  et  $2310^\circ\text{C}$ , et se transforme au-delà en une variété hexagonale H stable jusqu'à la fusion (70) (figures 58 et 59).

On a défini pour les deux systèmes, le diagramme des phases de haute température et le diagramme de solidification.

##### 6 - 1 - Les solutions solides de haute température.

Les oxydes d'erbium et d'yttrium peuvent dissoudre dans leur variété cubique d'importantes quantités de zircon. On a pu suivre au moyen des rayons X, dans un domaine de températures élevées, l'évolution de la stabilité thermique de la solution solide cubique. Cette stabilité s'accroît au fur et à mesure que la teneur en zircon augmente. On distingue deux domaines de concentrations:

- l'un s'étendant de l'oxyde pur jusqu'aux compositions proches de 35 mol %  $\text{ZrO}_2$ -65 mol %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  et 30 mol %  $\text{ZrO}_2$ -70 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dans lequel

la phase cubique considérée cesse d'être homogène au-delà d'une certaine température. On observe alors sur les diagrammes de Debye-Scherrer l'apparition de raies de diffraction appartenant à un réseau hexagonal (tableau XXIII).

TABLEAU XXIII- Températures ( $t^{\circ}\text{C}$ ) d'apparition de la phase hexagonale H des solutions zircon-oxide d'erbium et zircon-oxide d'yttrium (diffraction X à haute température).

| mol % $\text{Ln}_2\text{O}_3$        | 60 | 65 | 70    | 75    | 80    | 85    | 90    | 95    | 97,5  | 100   |
|--------------------------------------|----|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ |    |    | 2300° | 2250° | 2250° | 2220° | 2220° | 2220° | 2270° | 2270° |
| $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  |    |    |       | 2300° | 2300° | 2300° | 2280° | 2280° | 2280° | 2300° |

- l'autre, pour des teneurs en zircon supérieures à 35 ou 30 mol %  $\text{ZrO}_2$  (respectivement pour  $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) dans lequel la phase cubique homogène conserve sa stabilité jusqu'à la fusion.

Au fur et à mesure que la teneur en zircon augmente, on observe sur les diagrammes de diffraction la disparition progressive des raies de surstructuration caractérisant la forme cubique du type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . La transformation est continue entre cette dernière et la forme cubique à faces centrées du type fluorine des solutions solides riches en zircon.

L'élévation en température provoque une extinction progressive des raies de faible intensité et particulièrement les raies spécifiques de la structure  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . Il est donc impossible d'établir une estimation correcte de la composition limite entre les deux types de variétés cubiques.

On a défini pour le système  $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  les variations de la dilatation thermique pour des solutions cubiques contenant diverses concentrations en zircon (figure 60). On constate que la maille se dilate d'autant plus rapidement que la teneur en zircon est plus élevée. On note un phénomène identique dans le cas du système  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  pour lequel on a déterminé les dilatations thermiques de 1200° à 2300°C des solutions contenant 20, 50 et 80 mol %  $\text{ZrO}_2$  (figure 61).

Dans les limites des compositions précédemment définies, la maille cubique subit au voisinage de la fusion, une

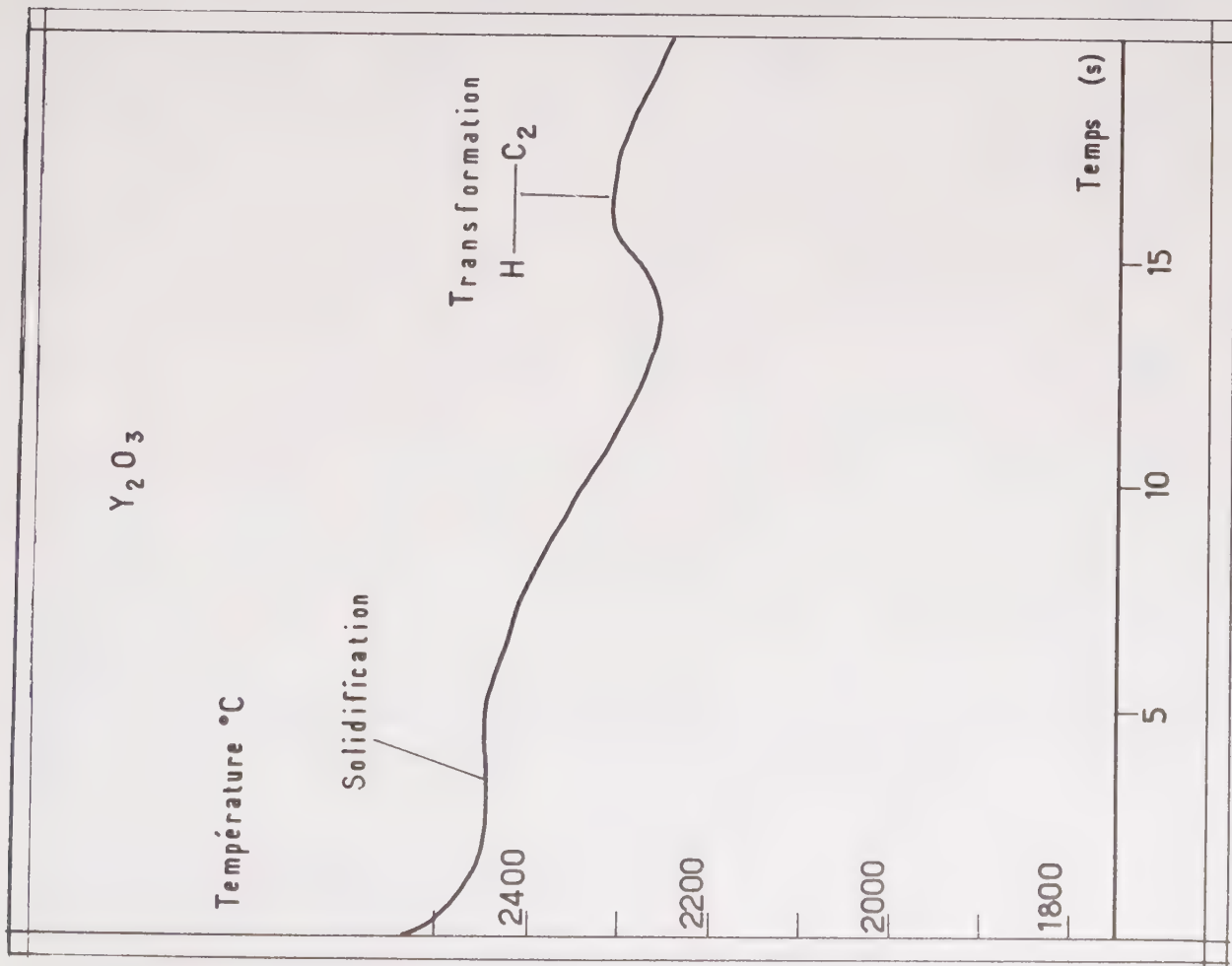


FIGURE 58 - Courbe d'analyse thermique de l'oxyde d'yttrium.

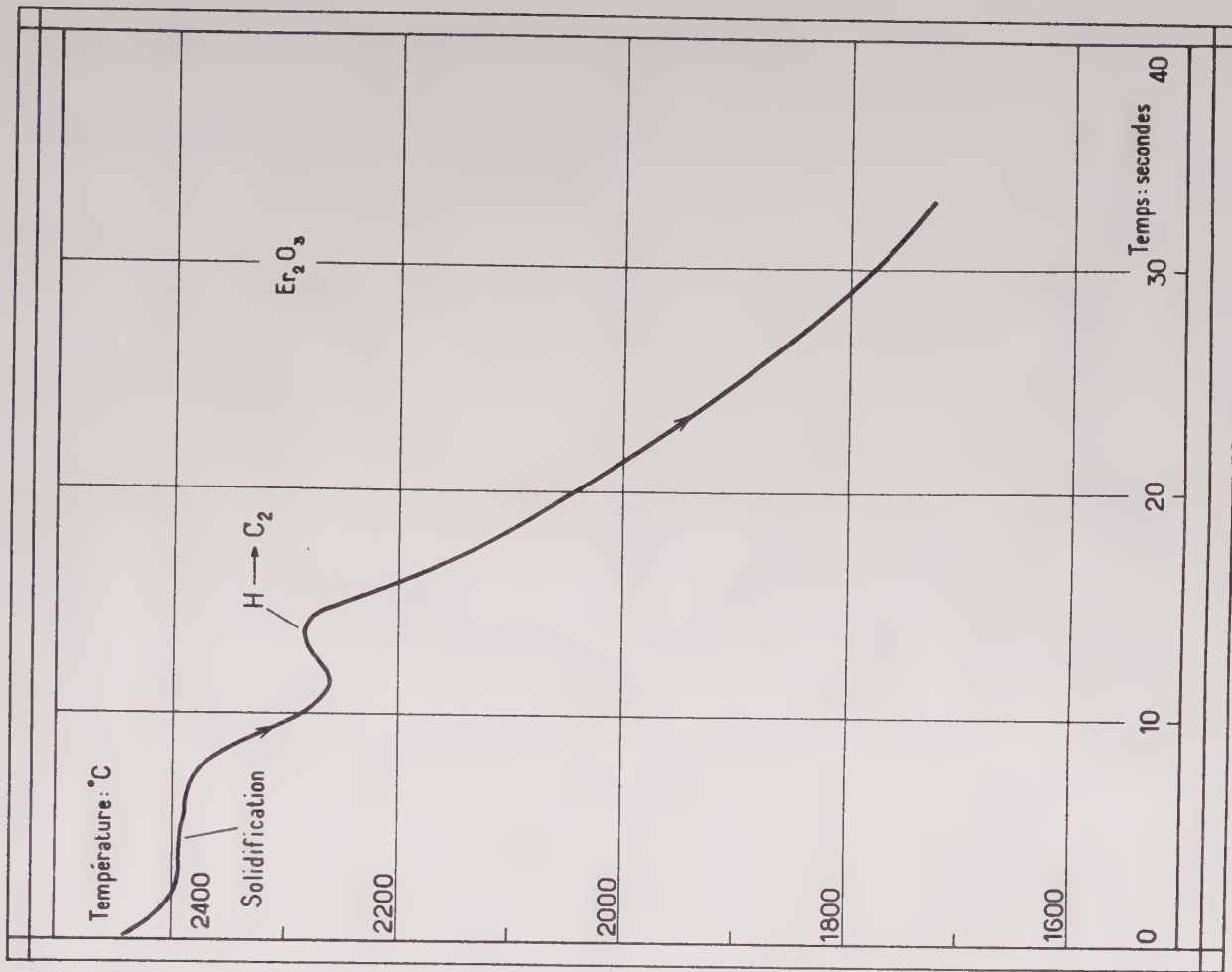


Figure 59 - Courbe d'analyse thermique de l'oxyde d'erbium.



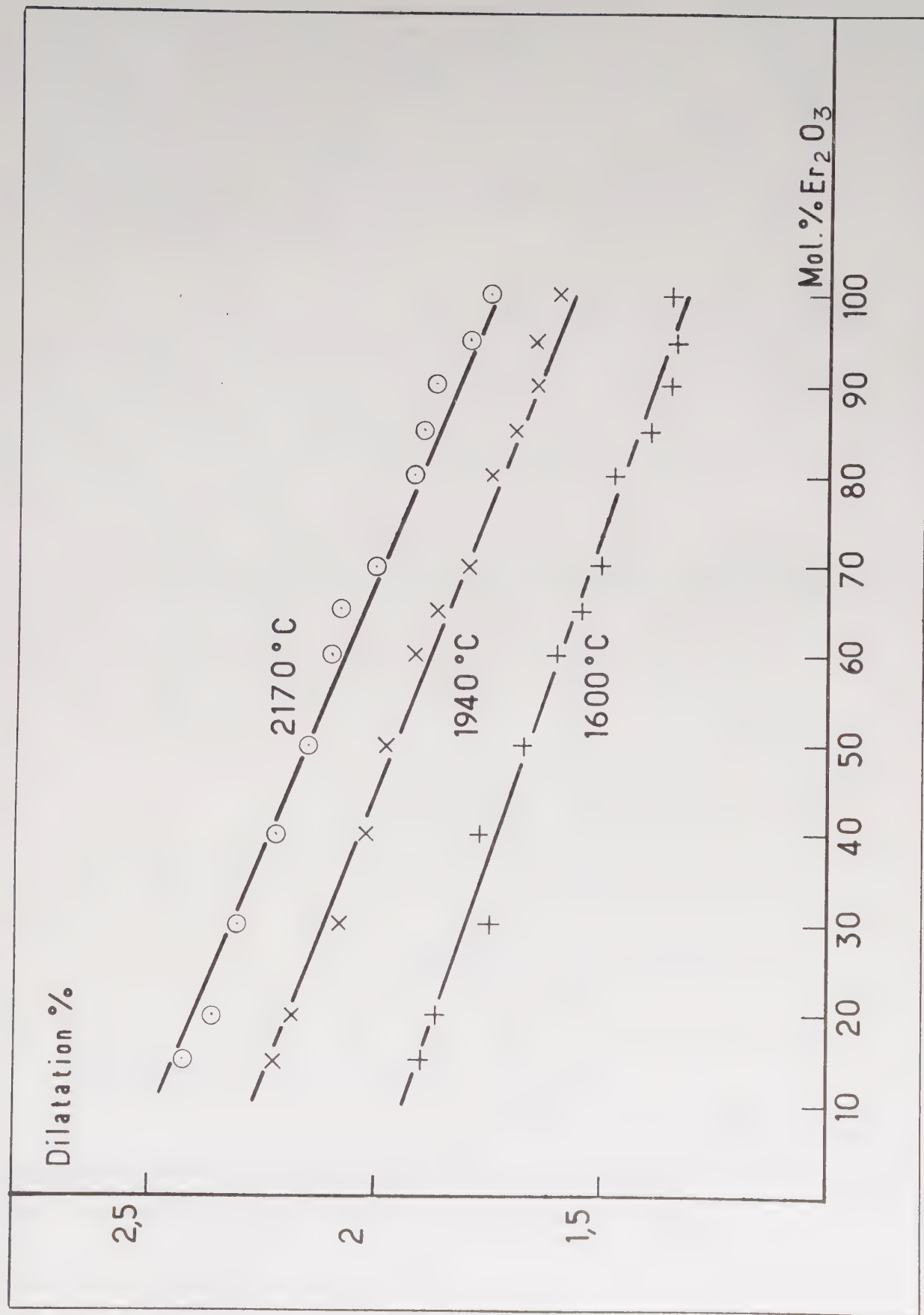


FIGURE 60 - Dilatations thermiques des solutions  $x \text{ZrO}_2 - (1-x) \text{Er}_2\text{O}_3$  (détermination au moyen des rayons X).



transformation de structure. Sur le diagramme de Debye Scherrer de haute température les pics de diffraction du réseau cubique se déplacent vers les plus grands angles traduisant un enrichissement de la solution en zircon, alors qu'apparaissent les raies de diffraction d'une structure hexagonale. L'intensité de ces dernières augmente avec la température, mais il n'a pas été possible d'atteindre l'extinction complète des raies cubiques. La variété hexagonale des sesquioxides d'erbium et d'yttrium dissout une quantité de zircon inférieure à 5 molécules pour cent. On a déterminé les paramètres des mailles hexagonales à partir de la solution solide 5 mol %  $ZrO_2$ -95 mol %  $Ln_2O_3$  ( $Ln = Er, Y$ ) (tableau XX).

Les courbes de refroidissement des produits les plus riches en sesquioxides (mol %  $ZrO_2 \leq 20$ ) (figures 62 et 63) sont caractérisées par un effet thermique relatif à la transformation  $H \rightarrow C_2$  (tableau XXIV). On observe un abaissement de la température de cette transition pour les teneurs en zircon de 2,5 et 5 molécules pour cent. Au-delà de cette dernière concentration la transformation apparaît à une température légèrement plus élevée.

TABLEAU XXIV - Effets thermiques ( $t^\circ C$ ) observés sur les courbes de refroidissement des solutions zircone-oxyde d'erbium et zircone-oxyde d'yttrium en-dessous du solidus.

| mol % $Ln_2O_3$     | 80                                                                                             | 85 | 90 | 95 | 97,5 | 100 |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|----|----|------|-----|
| $ZrO_2$ - $Er_2O_3$ | 2230° 2200° 2200° 2280° 2300° 2300°<br>transformation $H \rightarrow C_2$                      |    |    |    |      |     |
|                     | -----<br>2130° 2100° 2000° 2080°<br>transformation non identifiée.<br>(effet thermique faible) |    |    |    |      |     |
| $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  | 2260° 2280° 2300° 2310°<br>transformation $H \rightarrow C_2$                                  |    |    |    |      |     |
|                     | -----<br>2200° 2075°<br>transformation non identifiée.<br>(effet thermique faible)             |    |    |    |      |     |

## 6 - 2 - Diagramme de solidification - Eutectique.

Le diagramme de solidification des systèmes  $ZrO_2$ - $Er_2O_3$  et  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  comporte un eutectique au voisinage du produit contenant 18 mol %  $ZrO_2$ . Les températures eutectiques sont respectivement  $2340^\circ C$  ( $ZrO_2$ - $Er_2O_3$ ) et  $2370^\circ C$  ( $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ) (figures 64 et 65).

Le mélange eutectique est constitué des deux phases cubique  $C_2$  et hexagonale H dont les compositions au moment de la solidification sont proches de :

- 35 mol %  $ZrO_2$ -65 mol %  $Zr_2O_3$  et 30 mol %  $ZrO_2$ -70 mol %  $Y_2O_3$  pour la phase  $C_2$ .
- 4/5 mol %  $ZrO_2$ -96/95 mol %  $Ln_2O_3$  ( $Ln = Er$  et  $Y$ ) pour la phase H.

#### 6 - 3 - Effet de la trempe sur les solutions de haute température

Toutes les solutions trempées au point de fusion analysées à la température ambiante par la diffraction X ont une structure cubique, sauf au proche voisinage de la zirconne (zircons non stabilisés).

La structure cubique des solutions riches en sesquioxydes est du type  $Tl_2O_3$ . On a relevé l'existence des raies de surstructuration caractéristiques de cette forme pour toute concentration en zirconne inférieure ou égale à 60 molécules pour cent.

La variation des paramètres des mailles cubiques des types  $C_1$  ( $CaF_2$ ) et  $C_2$  ( $Tl_2O_3$ ) en fonction de la concentration, est linéaire depuis la zirconne stabilisée jusqu'au voisinage de la limite entre les deux structures (figure 66).

#### 7 - SYSTEME $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$ .

##### 7 - 1 - Nature et étendue de la phase $xZrO_2 \cdot (1-x)Yb_2O_3$ .

La dissolution de la zirconne dans l'oxyde d'ytterbium donne naissance à une solution solide cubique à corps centré du type  $Tl_2O_3$  dans des domaines de température et de compositions très largement étendus.

L'examen aux rayons X à la température ambiante des produits de diverses compositions, trempés au point de fusion révèle cette importante solubilité de la zirconne dans l'oxyde d'ytterbium. Les diagrammes de Debye-Scherrer ont permis en effet de distinguer les raies caractéristiques de la structure cubique du type  $Tl_2O_3$  depuis le sesquioxyde jusqu'à la composition voisine de 65 mol %  $ZrO_2$ -35 mol %  $Yb_2O_3$ , où le rapport cationique  $Zr^{++++}/Yb^{+++}$  est sensiblement égal à l'unité. L'examen radiocristallographique à haute température permet de suivre l'évolution apparente de la structure des solutions solides en question. Ainsi l'observa-

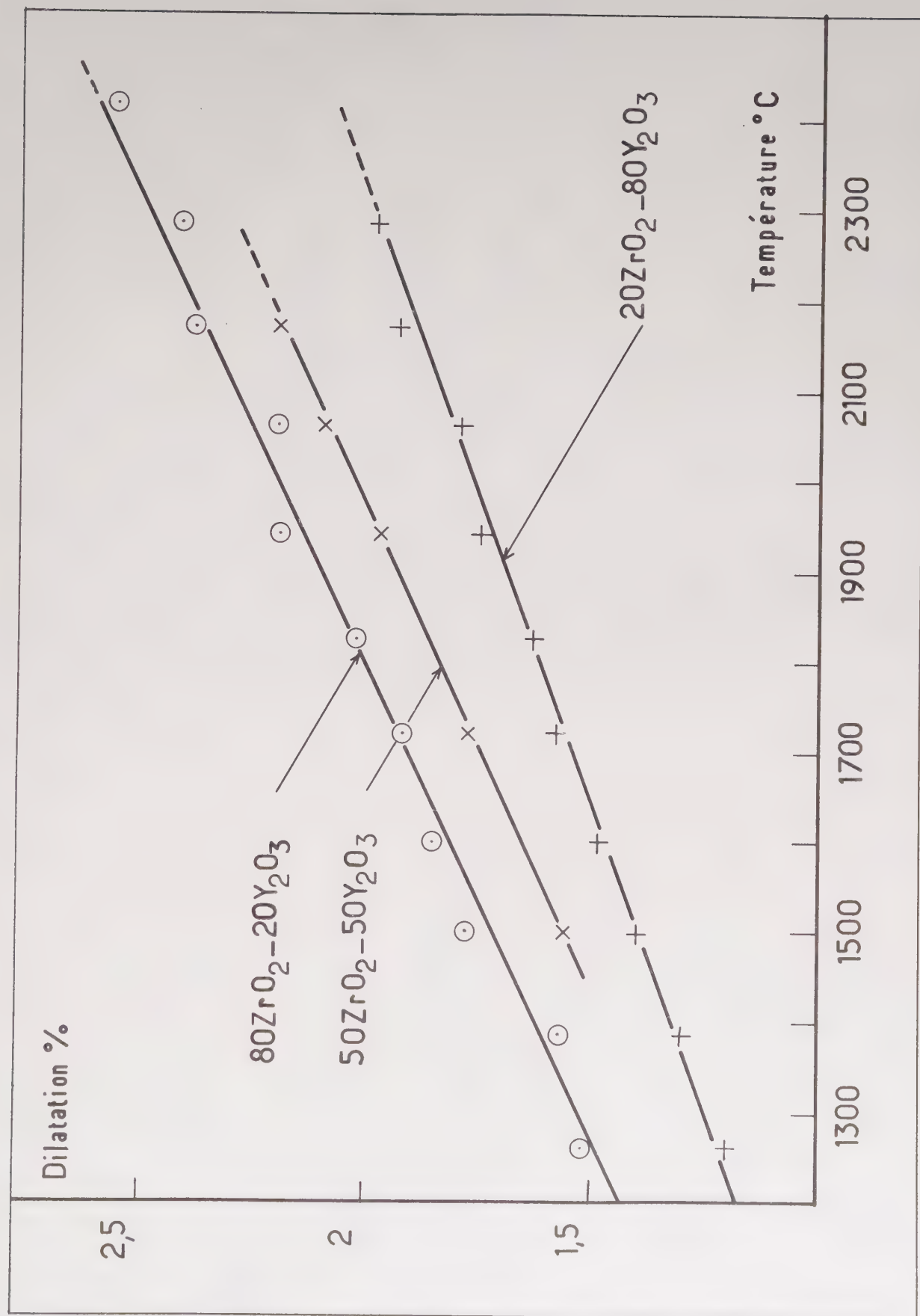


FIGURE 61 - Dilatations thermiques des solutions 80 ZrO<sub>2</sub>-20 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 ZrO<sub>2</sub>-50 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 20 ZrO<sub>2</sub>-80 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (détermination au moyen des rayons X).



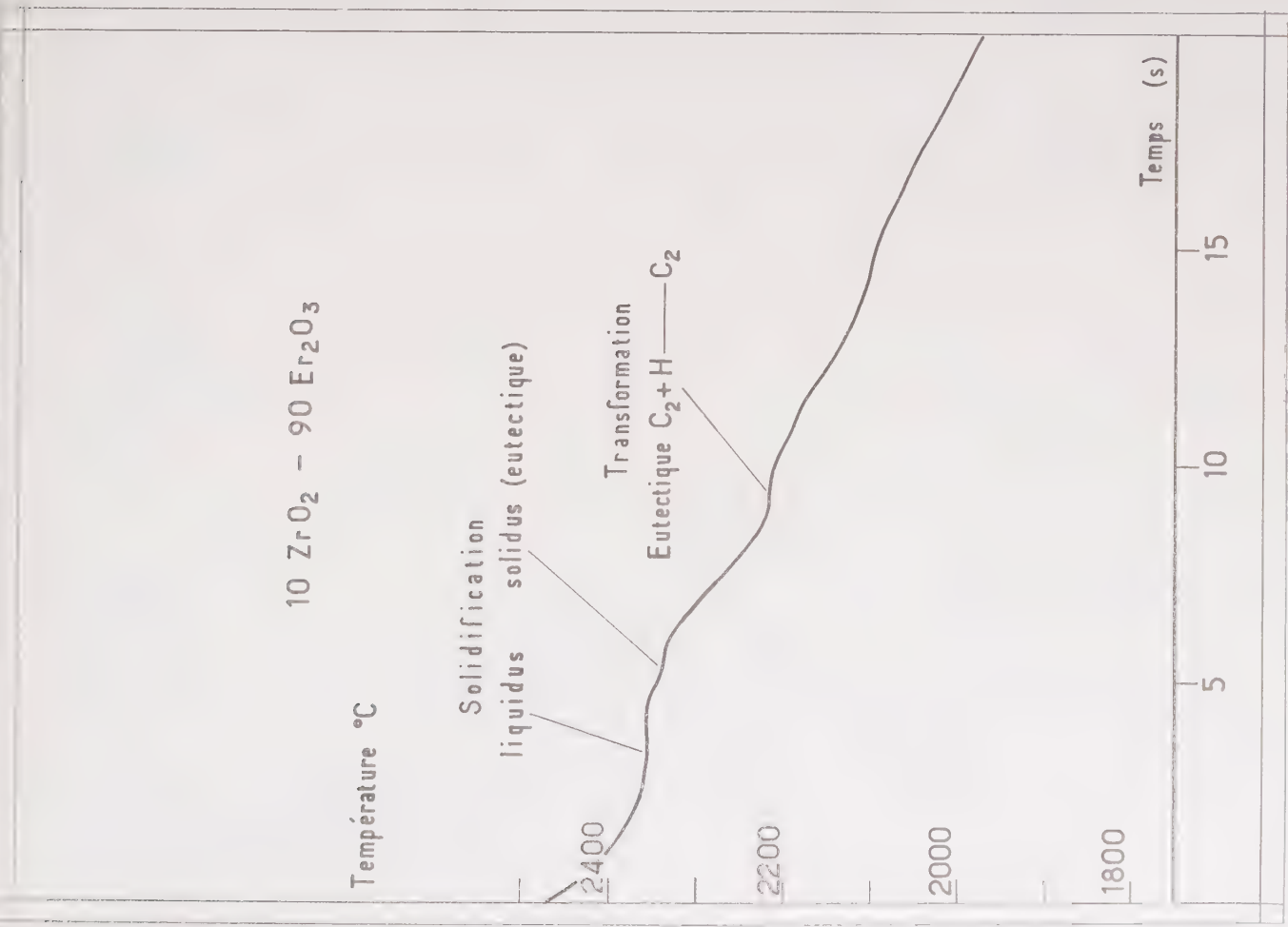


FIGURE 62 - Courbe d'analyse thermique de la solution 10  $\text{ZrO}_2$ -90  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

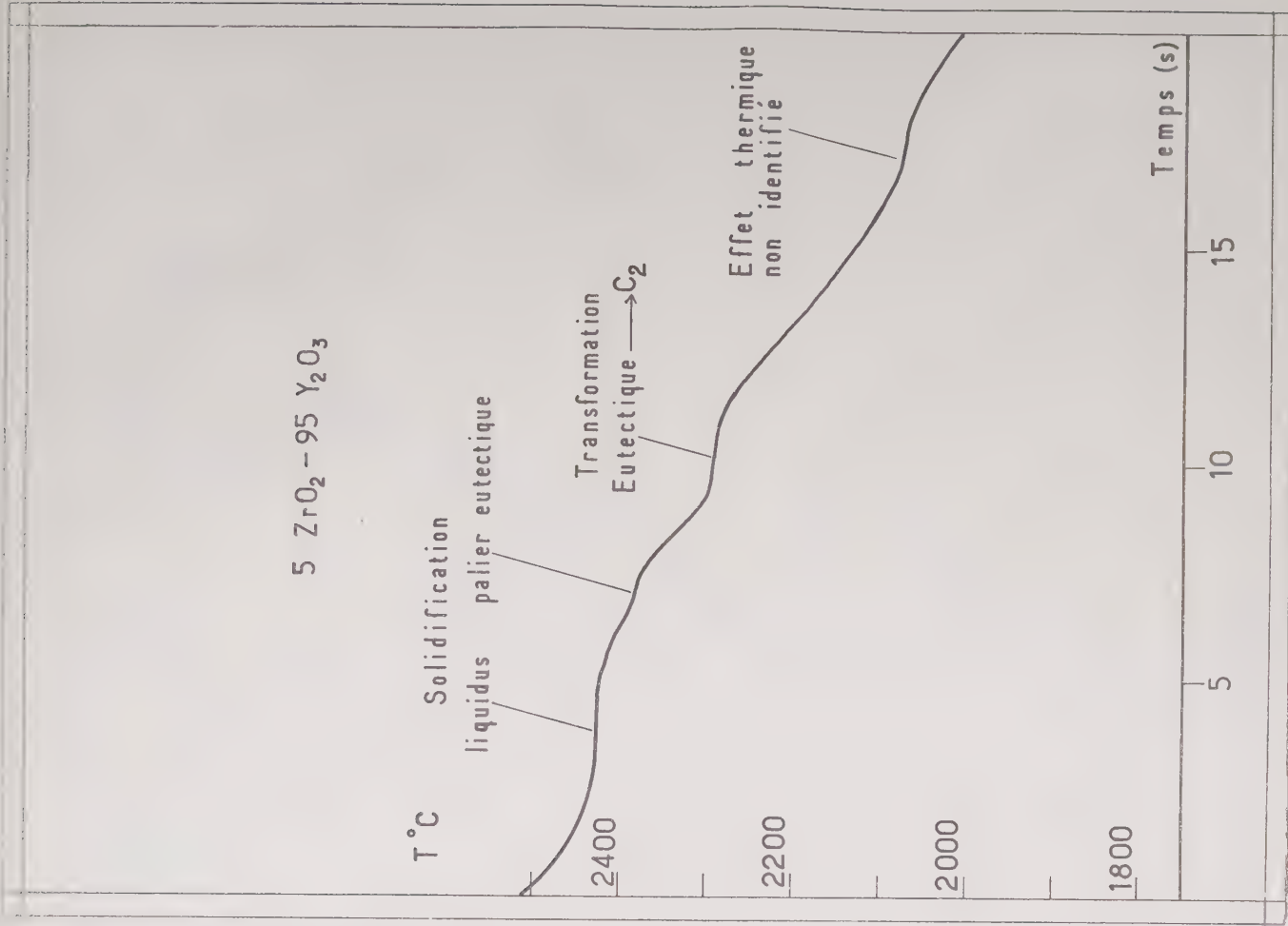


FIGURE 63 - Courbe d'analyse thermique de la solution 5  $\text{ZrO}_2$ -95  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



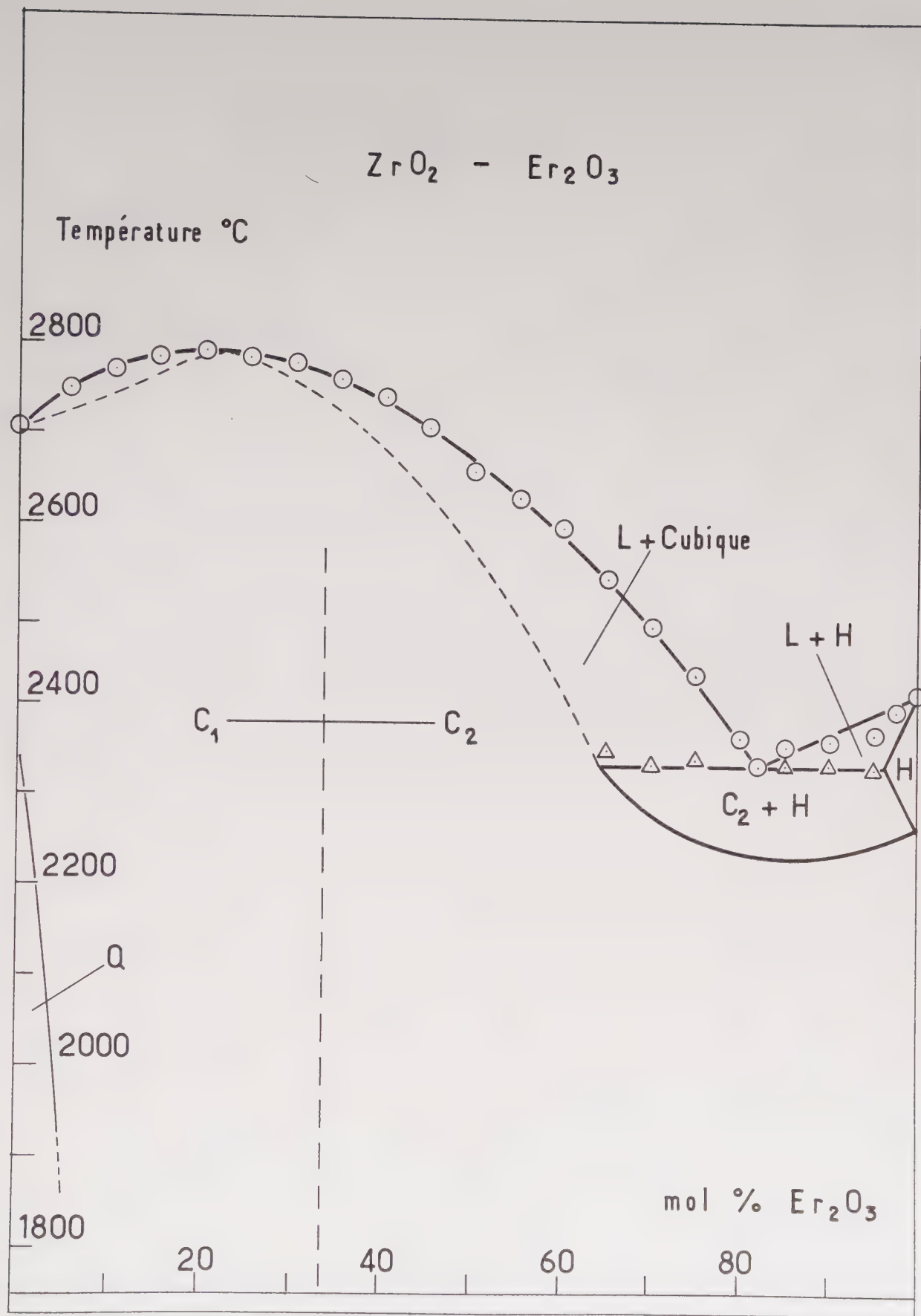


FIGURE 64 - Diagramme de solidification et diagramme de phases de haute température du système  $\text{ZrO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$ .



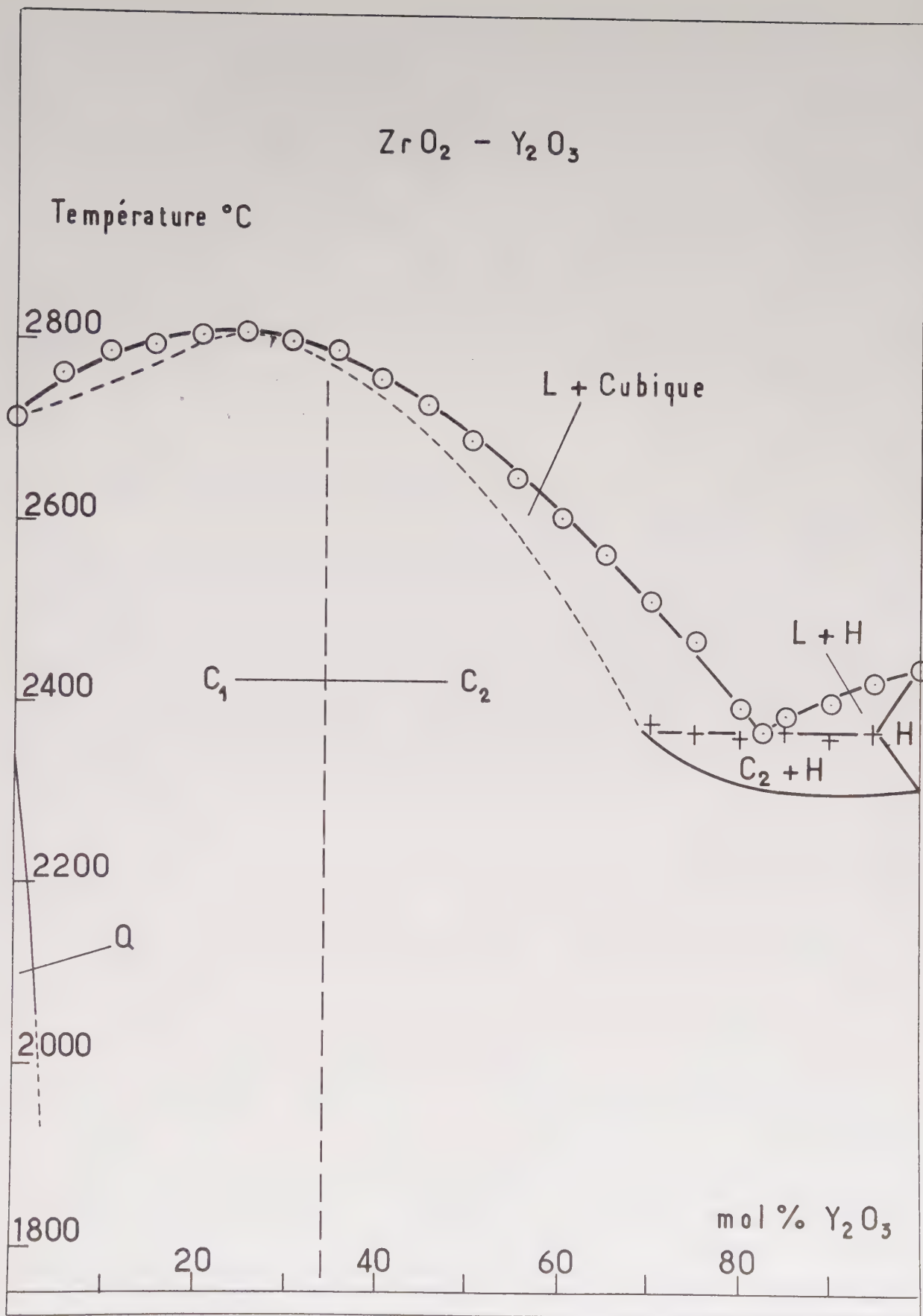


FIGURE 65 - Diagramme de solidification et diagramme de phases de haute température du système  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ .



tion de la transition entre la structure cubique à corps centré et la structure cubique à faces centrées du type fluorine des solutions plus riches en zircone, liée à la disparition des raies de surstructuration de la phase la plus ordonnée, se produit à une température d'autant plus élevée que la teneur en sesquioxyde d'ytterbium est plus grande. Pour les compositions respectives de 60 et 65 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  la structure du type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  semble disparaître au-dessus de 1850°C et 2050°C. Compte-tenu des effets de l'agitation thermique qui pourraient rendre impossible, dans les conditions expérimentales données, la mise en évidence de la surstructuration du réseau, il est probable, qu'à haute température la structure cubique du type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  des solutions solides se conserve dans un domaine de composition beaucoup plus étendu.

## 7 - 2 - Diagramme de solidification.

L'examen des courbes de refroidissement obtenues par analyse thermique dans l'air a permis de définir les points de solidification de toute une série de produits de diverses compositions (figure 67). On constate ainsi qu'une addition de zircone à l'oxyde d'ytterbium diminue assez peu son point de solidification jusqu'à la composition limite 15 mol %  $\text{ZrO}_2$ -85 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  pour laquelle on détermine un point de solidification à 2420°C. Pour des produits dont la teneur en zircone est plus élevée la réfractairité s'accroît progressivement et continuellement jusqu'au maximum défini au chapitre III (figure 4).

La présence d'un eutectique au niveau de la composition limite définie ci-dessus est improbable, mais ne peut être exclue. En effet:

- l'examen radiocristallographique des solutions au voisinage immédiat de la fusion ne révèle l'existence que d'une seule phase cubique.
- par ailleurs, certains effets thermiques observés sur les courbes de refroidissement des produits contenant 20, 25 et 30 mol %  $\text{ZrO}_2$  traduisent la fin de solidification des solutions. De tels effets s'observent généralement au moment de la solidification des eutectiques.
- enfin, l'observation au microscope des globules des produits fondus et trempés révèle un aspect mat significatif d'une cristallisation de type eutectique au cours de laquelle la masse du produit liquide se solidifie en agrégat de cristaux finement divisés. En dehors de l'eutectique présumé, les échantillons présentent un aspect brillant. Les cristaux se forment alors au début de la solidification et subissent une croissance dans le liquide.

L'eutectique du système zircon-oxide d'ytterbium pourrait s'expliquer, en première hypothèse, par une dissociation partielle du sesquioxyde en monoxyde d'ytterbium, et une ségrégation des ions ytterbeux ainsi formés. Il y aurait dans ce cas deux phases distinctes:



Dans ce cas l'écart dimensionnel entre les deux variétés cubiques serait faible et non observable sur les diagrammes de Debye-Scherrer.

L'idée d'une transformation partielle  $\text{Yb}^{+++} \rightleftharpoons \text{Yb}^{++}$  à très haute température expliquerait par ailleurs les effets thermiques observés au cours du refroidissement des solutions solides riches en oxyde d'ytterbium (figure 67).

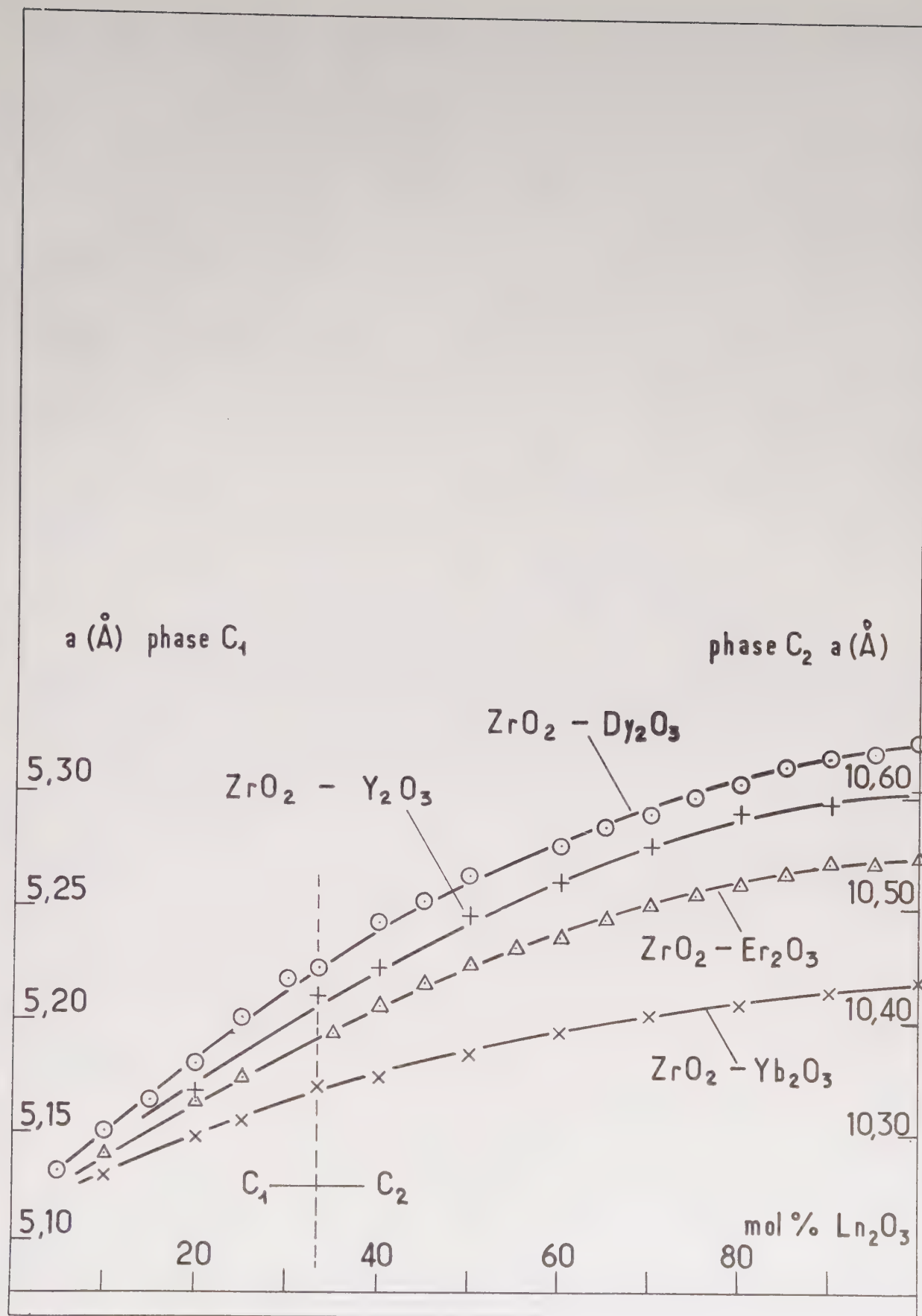


FIGURE 66 - Variations des paramètres des mailles cubiques des solutions  $x \text{ZrO}_2 - (1-x) \text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}$  et  $\text{Yb}$ ) trempées au point de fusion, en fonction de la composition.



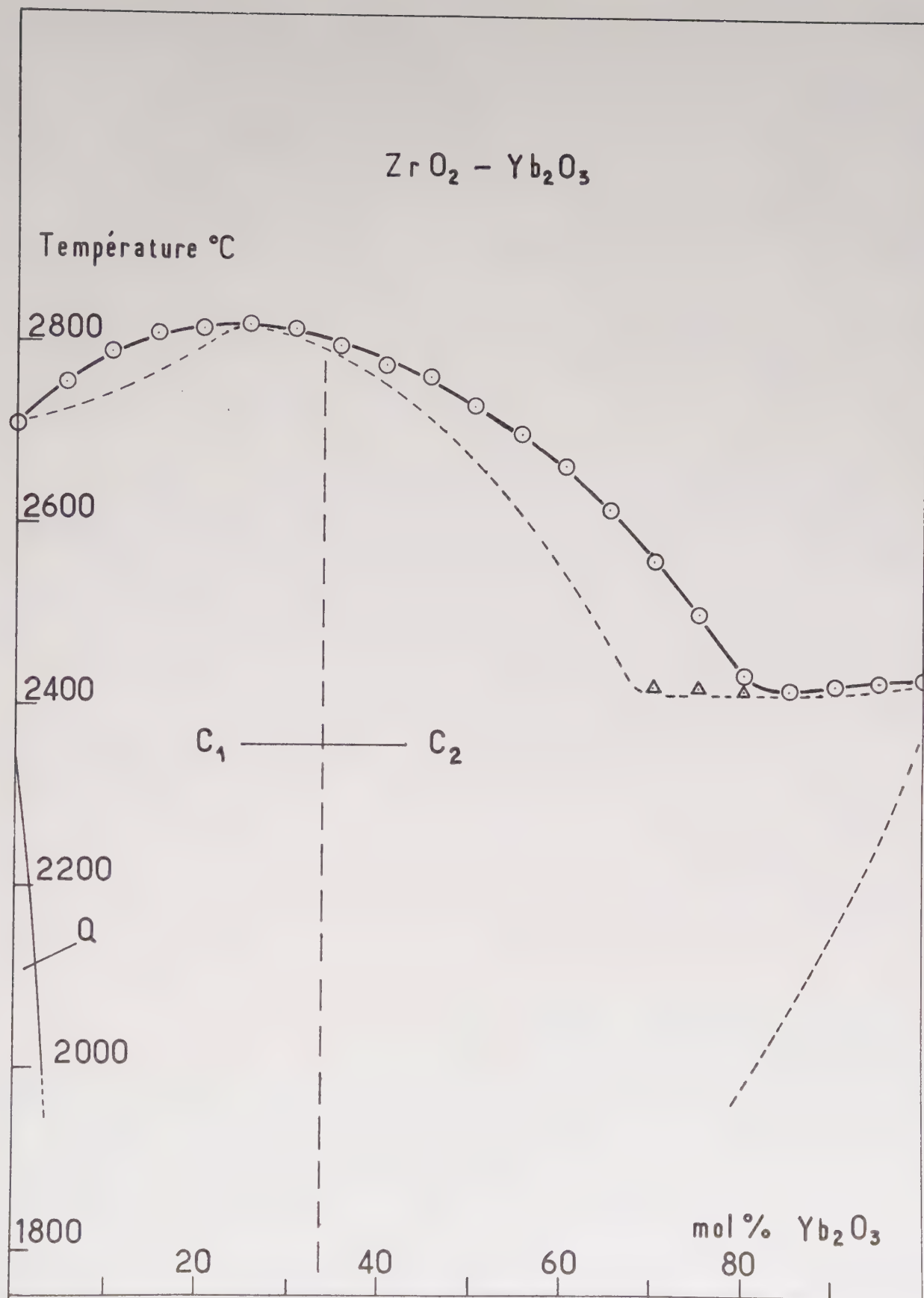


FIGURE 67 - Diagramme de solidification du système  $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ .



## CONCLUSIONS DES CHAPITRES II et IV.

Les résultats obtenus précédemment conduisent à dégager certaines caractéristiques générales, liées à l'ensemble des systèmes étudiés. D'ores et déjà on peut considérer que ces caractéristiques résultent du concours de facteurs essentiels :

- les températures élevées, assurant une miscibilité maximum entre oxydes élémentaires, d'où l'existence de domaines de solutions solides homogènes souvent extrêmement étendues.

- l'état d'oxydation des cations engagés. Aux substitutions mutuelles  $Zr^{++++} \rightleftharpoons Ln^{+++}$  se rattachent des phénomènes de non stoechiométrie traduits par la formation de lacunes anioniques (phases cubiques  $C_1$ ,  $C_2$  et P) ou cationiques (phases hexagonales).

- la dimension des cations en présence. C'est indubitablement le critère fondamental sur lequel repose l'évolution des diagrammes d'équilibre à haute température depuis  $ZrO_2-La_2O_3$ , le plus complexe en raison de l'important écart dimensionnel entre  $Zr^{++++}$  et  $La^{+++}$ , jusqu'à  $ZrO_2-Yb_2O_3$ .

L'effet de la contraction lanthanidique joue sur:

- la réfractairité des produits
- la nature et les domaines d'homogénéité des phases
- l'existence ou la non existence de phases intermédiaires.

### Caractéristiques des diagrammes de solidification.

D'une manière générale le caractère réfractaire des matériaux examinés est d'autant plus marqué que le rapport entre les rayons ioniques  $r(Ln^{+++})/r(Zr^{++++})$  devient plus faible. A cet égard le système  $ZrO_2-Y_2O_3$  se situe entre les systèmes  $ZrO_2-Er_2O_3$  et  $ZrO_2-Yb_2O_3$ ; constatation généralisée d'ailleurs à l'ensemble du diagramme de phases de haute température).

Du côté des compositions riches en zircon (  $Ln^{+++}/Zr^{++++} \leq 1$  ) on a pu mettre en évidence un phénomène de réfractairité maximum pour l'ensemble des oxydes mixtes zircone-oxydes des terres yttriques (cf. chap. III, 1). Pour les oxydes mixtes zircone-oxydes des terres cériques on a observé une évolution continue de la réfractairité en fonction de la concentration. A ce point de vue il convient toutefois de mettre à part le système  $ZrO_2-La_2O_3$  qui présente un point de fusion congruent pour  $La_2Zr_2O_7$  encadré par deux discontinuités du liquidus à caractères eutectique et péritectique. Le système  $ZrO_2-Pr_2O_3$  pourrait présenter un liquidus analogue avec deux point péritectiques.

Du côté des compositions riches en sesquioxides tous les systèmes envisagés, à l'exclusion probablement de  $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  présentent un eutectique (tableau XXV).

On observe pour ce dernier:

- un accroissement de la température de solidification d'un système à l'autre avec la diminution du rayon de l'ion lanthanidique.
- un déplacement de la composition eutectique vers l'oxyde de lanthanide lorsque l'on s'avance dans la série.
- tous ces eutectiques sont constitués d'une phase cubique  $C_2$  et d'une phase soit cubique X (systèmes zircon-oxides des terres cériques) soit hexagonale H (systèmes zircon-oxide des terres yttriques).

- TABLEAU XXV -

| Eutectique<br>$\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$               | La      | Nd      | Sm      | Gd      | Dy      | Ho      | Er      | Y       | Yb *  |
|------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|
| Température °C                                                   | 2030    | 2115    | 2190    | 2260    | 2270    | 2300    | 2340    | 2370    | 2420  |
| Composition<br>mol % $\text{Ln}_2\text{O}_3$                     | 62,5    | 70      | 75      | 77      | 79      | 82      | 82      | 82      | 85    |
| phases<br>eutectiques                                            | $C_2+X$ | $C_2+X$ | $C_2+X$ | $C_2+H$ | $C_2+H$ | $C_2+H$ | $C_2+H$ | $C_2+H$ | $C_2$ |
| Etendue du palier<br>eutectique<br>mol % $\text{Ln}_2\text{O}_3$ | 55-70   | 60-80   | 55-87   | 55-87   | 62-90   | 62-93   | 65-95   | 70-95   |       |
| * eutectique improbable                                          |         |         |         |         |         |         |         |         |       |

#### Caractéristiques des phases de haute température.

##### - Phase cubique $C_1$ -

Lorsque l'on dissout un oxyde de lanthanide dans la zircon il se forme à haute température une solution solide de structure cubique type fluorine. L'augmentation de la teneur en sesquioxide provoque une élévation du caractère non stoechiométrique de la phase par défauts d'oxygène et le domaine de stabilité thermique de cette dernière s'accroît pour autant. On a montré (chapitre II, 2) que la création de lacunes anioniques favorisait la formation de la phase cubique  $C_1$  à partir de la phase quadratique. D'une même façon des lacunes peuvent se former dans le réseau anionique de la zircon à très haute température, ce qui a été confirmé en

milieux neutre et réducteur. Sous pression d'oxygène il n'a pas été possible de mettre en évidence un tel phénomène, toutefois son existence n'est pas improbable. Dans ces conditions il se forme une phase cubique de l'oxyde de zirconium dont la stabilité va croître avec la substitution progressive de cations lanthanidiques. La stabilisation de la solution solide en phase cubique est d'autant plus rapide que la dimension de l'ion substitué  $\text{Ln}^{+++}$  est plus proche de celle du zirconium. L'étendue de la phase homogène est elle-même liée à la grandeur de  $\text{Ln}^{+++}$  et il sera d'autant plus large que ce cation sera plus petit.

Dans le système  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  la phase  $\text{C}_1$  subit une transformation eutectoïde à  $1950^\circ\text{C}$ . L'oxyde de lanthane se présente donc comme un mauvais agent stabilisant de la zircone.

Dans les systèmes  $\text{ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  une telle transformation eutectoïde n'a pas été mise en évidence dans le domaine des températures étudié ; mais son existence est possible à plus basse température. Il est d'ailleurs probable que, dans ce cas, la transition  $\text{C}_1 \rightarrow$  phases eutectoïdes est extrêmement lente lorsque la produit a subi un traitement thermique à la fusion. L'action stabilisante des oxydes  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  est pratiquement totale.

Pour tous les autres systèmes la stabilisation de la zircone en phase cubique par dissolution d'oxyde de lanthanide est complète et d'autant plus rapidement que le numéro atomique de l'ion d'addition est plus élevé. On a précisé l'étendue des domaines homogènes de cette phase. Jusqu'ici on a attribué à la phase  $\text{C}_1$  une structure cubique à faces centrées désordonnée dans laquelle les lacunes anioniques et les cations seraient répartis au hasard, tout au moins aux températures élevées. Cette structure peut, dans certains cas, (notamment dans le système  $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ ) évoluer vers une structure ordonnée à plus basse température (cf. COLLONGUES et collaborateurs (29)). Toutefois, dans le domaine des hautes températures, on peut envisager la possibilité d'une restructuration du réseau cubique désordonné, comme en témoignent les résultats de l'analyse par diffraction neutronique (cf. chap. III, 1) liés à la présence d'un ordre à courte distance dans le réseau anionique. On conçoit dans cet esprit la possibilité d'existence d'une structure d'ensemble (macrostructure), celle effectivement observée en diffraction X, issue d'une succession de microdomaines présentant entre eux de légères variations de structure. Phénomène à rapprocher de celui existant dans la structure pseudo-cubique de l'oxyde de praséodyme non stoechiométrique.

Par ailleurs on a décrit pour les solutions zircone-oxydes des terres yttriques un phénomène de réfractairité maximum dont l'existence serait liée en première hypothèse à la transformation ordre-désordre que l'on vient d'évoquer. On a pensé qu'il pourrait s'agir également d'une propriété caractéristique de l'état liquide non accessible à l'expérimentation à l'heure actuelle.

#### - Phase cubique $C_2$ -

La zircone engagée dans le réseau cristallin des sesquioxides de lanthanide induit la formation d'une solution solide cubique à corps centré du type  $Tl_2O_3$  quel que soit le système envisagé. La formation d'une solution de ce type sera néanmoins d'autant plus facile que le rayon ionique de l'élément lanthanide sera plus petit, c'est à dire plus proche du rayons ionique du zirconium.

On distinguera deux cas : - le premier concerne les solutions de la zircone dans les oxydes de lanthanides pouvant présenter une structure cubique du type  $Tl_2O_3$  à l'état stable (Ln : Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb et Y). L'augmentation de la teneur en zircone accroît progressivement la stabilité thermique de la phase cubique résultante jusqu'à la température de fusion. Cette solution constitue toujours l'une des phases de l'eutectique ; - le deuxième cas concerne les solutions de la zircone dans les oxydes de lanthane, de praséodyme et de néodyme. Ces derniers ne présentent pas la forme cubique  $C_2$  à l'état stable. Il ne peut donc y avoir une solution solide cubique type  $Tl_2O_3$  dans le voisinage immédiat de l'oxyde pur. Cependant une importante dissolution de zircone, de l'ordre de 50 molécules pour cent induit la phase  $C_2$  dans un domaine de températures qui sera d'autant plus élevé que l'écart dimensionnel entre cations  $Zr^{++++}$  et  $Ln^{+++}$  sera plus grand. Ces phases seront stables dans les trois cas, jusqu'à la fusion des produits. La solution  $C_2$  est toujours une phase incluse dans un eutectique.

Ce phénomène d'induction à la forme cubique  $C_2$  des solutions en question par addition de zircone au sesquioxyde procède d'une part de la substitution de cations plus petits aux cations lanthanidiques et d'autre part de l'aptitude de la structure cubique  $C_2$ , lacunaire dans certains sites anioniques, à remplir progressivement les sites vacants par les nouveaux ions oxygène liés au zirconium. La structure cubique à corps centré type  $Tl_2O_3$  se transforme ainsi d'une manière continue près de la fusion en une structure cubique à faces centrées du type fluorine. Cette transition continue s'observe dans tous les systèmes à l'exclusion des systèmes  $ZrO_2 - La_2O_3$  et  $ZrO_2 - Pr_2O_3$ . Il n'est pas possible de définir expérimentalement

une frontière entre les deux structures. On détermine donc une limite théorique pour la composition équicationique  $2 \text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$  qui doit correspondre en toute logique à un état de désordre maximum des solutions cubiques  $C_1$  et  $C_2$ . Cette transformation continue de haute température se traduit par la continuité de la courbe du liquidus et la continuité des variations paramétriques en fonction de la concentration. En l'absence d'une transition continue  $C_1 \rightleftharpoons C_2$ , autrement dit lorsque les domaines d'homogénéité de ces phases ne sont plus aussi étendus, il apparaît une phase intermédiaire, le zirconate de lanthanide, d'autant plus stable thermiquement que le rayon ionique de l'élément rare est plus différent de celui du zirconium.

On a défini les dilatations thermiques d'un certain nombre de solutions solides de structure cubique  $C_1$  et  $C_2$ . On a constaté que quel que soit le cation lanthanidique engagé, le coefficient de dilatation est d'autant plus élevé que la teneur en zircone est plus grande. Les vacances anioniques sont alors progressivement comblées et l'on tend vers une maille compacte.

Pour une solution solide donnée  $x \text{ZrO}_2\text{--}(1-x) \text{Ln}_2\text{O}_3$ , le coefficient de dilatation demeure, par contre, sensiblement le même pour tous les systèmes.

#### - Phase monoclinique B -

Certains sesquioxydes du milieu de la série ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  et  $\text{Ho}$ ) dissolvent dans leur variété monoclinique B des quantités de zircone d'autant moins importantes que l'on s'avance dans la série. L'oxyde de zirconium en solution dans les oxydes réduit considérablement le domaine d'homogénéité de la phase B. La température de transformation très rapide de la phase B au profit de la phase cubique  $C_2$ . L'influence du rayon ionique du zirconium est ici très caractéristique. Le rayon cationique moyen

$$\bar{r} = \frac{x \cdot r(\text{Zr}^{++++}) + 2(1-x) r(\text{Ln}^{+++})}{2 - x}$$

dans la solution  $x \text{ZrO}_2\text{--}(1-x) \text{Ln}_2\text{O}_3$  correspond à celui d'un oxyde de lanthanide plus avancé dans la série et pour lequel le domaine d'existence est plus étroit. Toutefois un simple calcul permet de vérifier que si la phase monoclinique des sesquioxydes purs existe pour toute valeur  $100 \bar{r} \geq 0,91$  son existence dans la solutions  $x \text{ZrO}_2\text{--}(1-x) \text{Ln}_2\text{O}_3$  n'est plus vérifiée par cette relation les domaines observés étant plus étroits. L'état de valence du zirconium a donc une incidence non moins importante dans la réduction du domaine de la phase B du fait de l'insertion de nouveaux "oxygène". Les travaux de

COLLONGUES (76) et FOEX (72) ont montré l'influence de la dissolution d'oxydes étrangers [ $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (76) et  $\text{CaO}$  (72)] sur la création d'une phase monoclinique des solutions qu'ils forment avec les oxydes des terres yttriques. Contrairement à ce qui se passe pour les solutions solides zircon-oxydes des lanthanides, les conditions géométriques des cations de substitution, ainsi que leur état de valence sont favorables à l'extension du domaine homogène de la phase B. Les rayons ioniques  $r(\text{Ca}^{++}) = 0,99 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Nd}^{++}) = 1,04 \text{ \AA}$  sont plus grands que ceux des éléments des terres yttriques. De plus il n'y a pas inclusion de nouveaux anions dans le réseau cristallin.

#### - Phases hexagonales A et H -

Les oxydes des terres yttriques cériques ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) et de l'oxyde de gadolinium peuvent dissoudre dans leur variété hexagonale A ou H des quantités de zircon respectivement décroissantes. Ces quantités pour un même système augmentent avec la température mais dans des proportions relativement faibles. On a vu que la structure hexagonale A ne pouvait admettre l'insertion de nouveaux ions oxygène. On a donc interprété la dissolution de zircon par la substitution partielle  $\text{Zr}^{++++} \rightarrow \text{Ln}^{+++}$  et la formation de lacunes cationiques statistiquement réparties. La transition  $A \rightarrow H$ , nettement définie dans le cas des sesquioxides purs est beaucoup moins prononcée lorsque la solution s'enrichit en zircon. En effet la solution solide hexagonale A devient alors moins dense et l'on a tendance à se rapprocher de la solution solide hexagonale H. On a par ailleurs mis en évidence un abaissement de la température de la transition  $A \rightarrow H$  avec l'augmentation de la teneur en zircon. Dans certains systèmes zircon-oxydes de terres yttriques ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) la dissolution de zircon provoque un abaissement de la température d'apparition de la variété hexagonale H lorsque celle-ci procède d'une forme monoclinique B. Au contraire cette température s'élève avec la teneur en zircon lorsque la forme H est issue de la variété cubique  $C_2$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Y}$ ). On a remarqué par ailleurs que l'évolution des paramètres des mailles hexagonales A ou H induite par la dissolution de zircon allait dans le sens d'une augmentation du rapport paramétrique  $c/a$ . La valeur 1,6 de ce rapport peut être considérée comme une limite correspondant à une certaine quantité de zircon dissoute et au-delà de laquelle la solution n'est plus homogène. Il faut d'autant moins de zircon pour atteindre le seuil de l'homogénéité que le rayon ionique de l'élément rare est plus petit.

#### - Phase cubique X -

Dans tous les cas étudiés la forme X des sesquioxides de lanthanides et des solutions zircon-oxydes des lanthanides

procède de la variété hexagonale H. L'addition de zircon aux sesquioxydes de lanthane, de praséodyme et de néodyme a pour effet d'abaisser la transformation  $H \rightarrow X$  et de ce fait tend à accroître le domaine d'existence de la phase homogène X. Ce domaine est d'autant plus étendu que le rayon ionique de l'élément rare est plus élevé. Il s'étend toujours plus que le domaine homogène de la phase hexagonale H lui correspondant.

Les résultats obtenus par FOEX et ses collaborateurs (70) et (71) dans notre laboratoire ont conduit à l'approche d'une détermination de la structure cubique X des oxydes purs. D'après les diagrammes de Debye-Scherrer de haute température la maille cubique élémentaire a une dimension de l'ordre de 4,5 Å et contiendrait une seule molécule  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Dans l'état actuel de nos connaissances il est difficile de préciser cette structure ainsi que le processus de dissolution de la zircon dans cette variété. On sait que la forme X ne subit en aucun cas l'effet de la trempe et que d'autre part les conditions d'expérimentation rendent particulièrement difficile l'observation des phénomènes.

CARO (64) et (78) a proposé un principe structural pour les sesquioxydes des lanthanides dans lequel chaque atome d'oxygène est entouré par quatre atomes métalliques occupant les sommets d'un tétraèdre. Les structures hexagonales A ou H, monoclinique B et cubique  $C_2$  sont considérées comme un assemblage des tétraèdres joints les uns aux autres par leurs arêtes. Ce schéma ne permet cependant pas de définir une structure compatible avec la forme cubique X. Dans une communication privée, CARO a émis l'hypothèse d'une existence de la phase X liée à un écart à la stoechiométrie, soit par défaut d'oxygène (sous stoechiométrie), soit au contraire par une libération d'ions complexes  $\text{LnO}^+$  (sur stoechiométrie). Il convient cependant de noter que des ions aussi différents que  $\text{Zr}^{++++}$  et  $\text{Ca}^{++}$  (77) substitués aux ions lanthanides favorisent autant l'un que l'autre la formation de la phase cubique X. A cet égard on constate que l'état de valence et la dimension du cation de substitution n'ont pas le caractère inductif que l'on a pu mettre en évidence pour les formes hexagonales A et H et surtout cubique  $C_2$ .

## CHAPITRE V

### ETUDE A HAUTE TEMPERATURE ET EN MILIEU OXYDANT DES SYSTEMES FORMES PAR LA ZIRCONA AVEC LES OXYDES DE CERIUM, DE PRASEODYME ET DE TERBIUM

On a entrepris l'étude à très haute température et dans l'air des systèmes formés par la zircone avec les oxydes de cérium, de praséodyme et de terbium. Dans ce travail, on détermine les réfractairités des systèmes à l'exception de celle du système zircone-oxyde de terbium, et les caractéristiques des phases pouvant exister au voisinage immédiat de la fusion. On connaît l'aptitude des trois éléments des lanthanides correspondants à présenter selon les conditions physiques ou chimiques envisagées, les états de valence III ou IV. Les solutions solides de haute température seront dans la plupart des cas constituées par des ions de natures diverses  $Zr^{++++}$ ,  $Ln^{++++}$ ,  $Ln^{+++}$  et  $O^{--}$ , ceci dans des proportions variables. On définira tout d'abord la nature et l'étendue des différentes phases observées, puis on essaiera d'en expliquer la création à partir de la connaissance des diverses variétés d'ions en présence. Pour ce faire, on procède à une analyse chimique de chaque échantillon après le traitement thermique qu'il a subi.

D'une manière générale, l'équilibre entre les variétés des ions  $Ln^{+++}$  et  $Ln^{++++}$  dépend de différents facteurs et principalement de la température, de la pression partielle d'oxygène et de l'environnement atomique des ions en question. Dans le cas particulier concernant cette étude, les conditions expérimentales seront celles imposées par les températures de fusion, la pression partielle de l'oxygène dans l'air et la concentration en zircone de l'oxyde mixte.

Les échantillons sont préparés par co-fusion au four solaire dans l'air des divers mélanges de zircone et d'oxyde de cérium ( $CeO_2$ ) ou bien de zircone et de sesquioxydes de praséodyme ou de terbium. Les produits de base, oxyde de praséodyme de composition voisine  $Pr_6O_{11}$  et oxyde de terbium ( $Tb_4O_7$ ) sont réduits préalablement par l'hydrogène.

ne à 900°C de manière à donner  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ .

## I - LE SYSTEME ZIRCON-OXYDE DE CERIUM.

Le bioxyde de cérium possède la structure cubique à faces centrées du type fluorine avec un paramètre de maille élémentaire voisin de  $a = 5,40 \text{ \AA}$  (122) et (123). Chauffé en milieu non oxydant il est réduit partiellement ou totalement jusqu'à la forme sesquioxyde  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  qui présente alors une structure hexagonale du type  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Les premiers travaux sur le système  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  sont dûs à PASSERINI (124). L'auteur met en évidence la solubilité totale des deux oxydes d'où résulte une solution solide cubique à faces centrées dont le paramètre varie linéairement en fonction de la concentration. Plus tard les études de DUWEZ et ODELL (125) réalisées sur des échantillons de produits trempés à des températures atteignant 2000°C et en milieu oxydant, conduisent à la détermination d'un diagramme de phases où le domaine de la solution homogène cubique de la zircon dans le bioxyde de cérium s'étend très largement lorsque la température s'élève. D'un autre côté l'oxyde de cérium tétravalent stabiliserait la zircon dans sa forme quadratique. Un large domaine biphasé sépare les domaines d'homogénéité de la phase quadratique (riche en zircon) et de la phase cubique (riche en oxyde de cérium). Plus récemment LEONOV, KELER et ANDREEVA (126) ont étudié l'influence du milieu gazeux sur les réactions chimiques et les transformations polymorphiques du système en question à partir d'échantillons traités préalablement à des températures ne dépassant pas 1650°C et sous différentes atmosphères. Les seuls travaux réalisés au voisinage de la fusion sont ceux, déjà anciens, de WARTENBERG et GURR (127). Le diagramme de fusion proposé présente un minimum de réfractairité à 2400°C pour le mélange équimoléculaire.

### 1 - 1 - Réfractairité.

On a procédé à l'examen par analyse thermique des échantillons de diverses compositions depuis la zircon jusqu'à l'oxyde de cérium pur. La courbe du liquidus (figure 68) est dépourvue de points singuliers importants. On note un minimum de la réfractairité (2310°C) au voisinage de la composition initiale 40 mol %  $\text{ZrO}_2$ -60 mol %  $\text{CeO}_2$ . De part et d'autre de cette température la réfractairité des produits augmente rapidement jusqu'aux valeurs extrêmes correspondant aux oxydes de zirconium (2710°C) et de cérium (2445°C). Ces deux oxydes à haute température ont la même structure cristalline cubique à faces centrées du type fluorine. Le diagramme de solidification théorique du système  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  ne devrait pas présenter une inflexion comme celle que nous avons mise en évidence. Il y a

là un premier critère de dissociation de l'oxyde de cérium.

Compte-tenu de l'importante volatilisation de l'oxyde de cérium fondu qui masque les effets thermiques lors de mesures effectuées au pyromètre optique, les températures de fusion de cet oxyde et des solutions qu'il forme avec de faibles teneurs en zircone, sont vraisemblablement entachées d'erreur. Le liquidus correspondant aux produits riches en oxyde de cérium a donc été tracé en pointillé (figure 68).

## 1 - 2 - Les solutions solides de haute température.

On a procédé à la trempe des échantillons de diverses compositions au moment de la fusion dans l'air. Les produits résultants ont une coloration foncée (gris sombre) persistant même au niveau des concentrations en zircone élevées. Cette teinte est provoquée par l'apparition de nouveaux ions  $Ce^{+++}$  dans la matière ainsi traitée. Les produits recuits en milieu oxydant à 800°C prennent en effet une couleur allant du blanc au jaune pâle (produits riches en oxyde de cérium).

### 1 - 2 - 1 - Nature des phases de haute température.

Les diagrammes de Debye-Scherrer réalisés à la température ordinaire sur des échantillons de produits trempés, font apparaître l'existence de solutions solides entre oxydes très étendues. Pour des teneurs en zircone supérieures à 90 molécules pour cent, la structure des phases observées est celle des zircons non stabilisées (quadratique ou monoclinique). Pour les autres compositions jusqu'à l'oxyde de cérium pur, les raies de diffraction observées sont caractéristiques d'une structure cubique à faces centrées. Les raies les plus intenses appartiennent à un réseau du type fluorine. On a noté toutefois pour les compositions variant de 10 à 80 mol %  $ZrO_2$ , l'apparition de certaines raies supplémentaires de faible intensité, indexées dans le même système cubique à faces centrées. Il se pourrait que l'on soit en présence d'un phénomène de surstructuration du réseau cubique type fluorine par exemple en réseau cubique type pyrochlore partiellement ordonné. L'effet maximum de cette surstructuration, relié à l'intensité de la raie hkl-331, apparaît au voisinage de la composition 40 mol %  $ZrO_2$ -60 mol % oxyde de cérium (figure 69). L'existence au proche voisinage de la fusion d'une solution solide continue est directement apparentée à l'allure du liquidus qui ne comporte pas de points singuliers importants.

### 1 - 2 - 2 - Composition des phases trempées.

La présence d'ions trivalents  $Ce^{+++}$  auxquels on attribue d'une part la coloration des produits et d'autre part

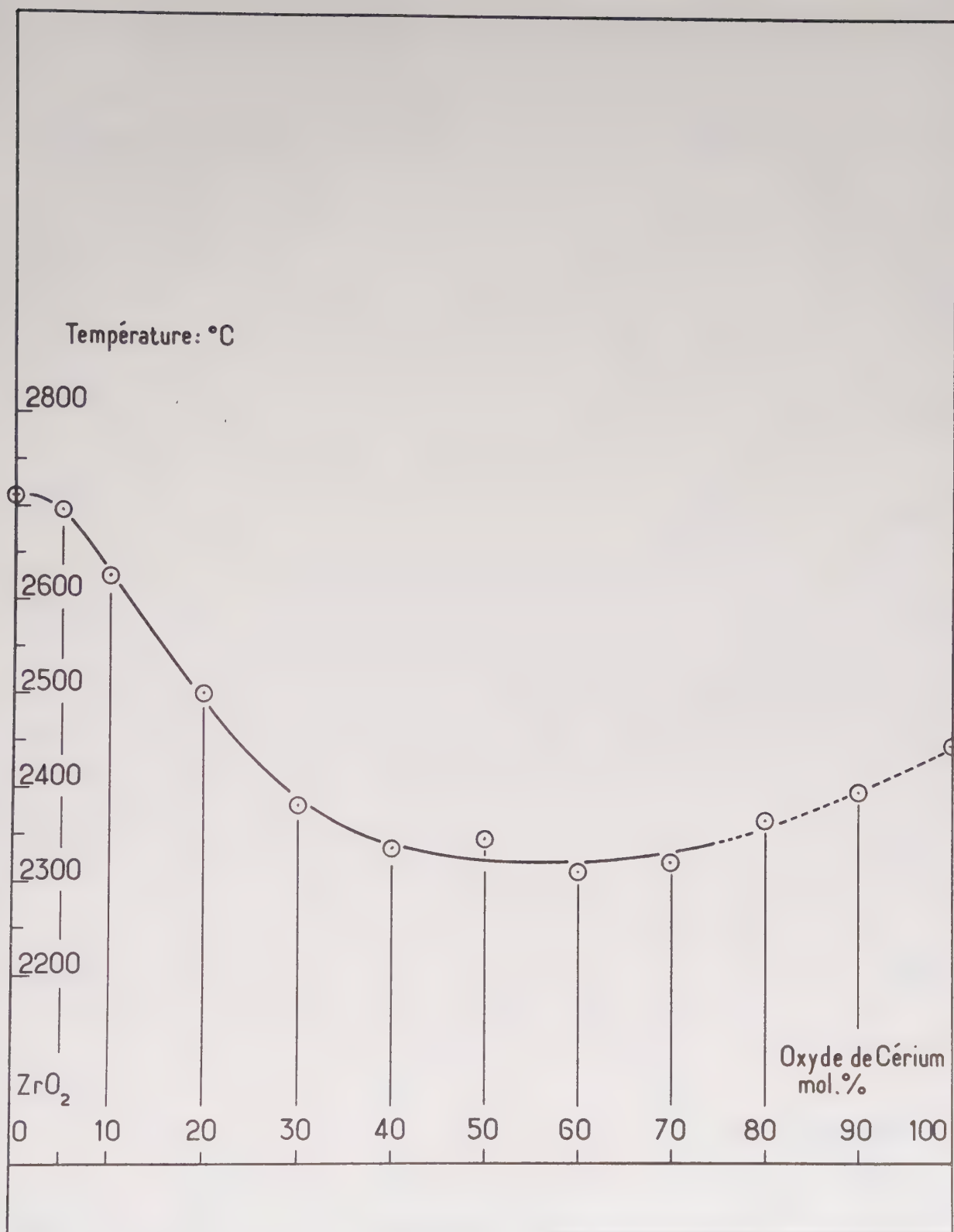


FIGURE 68 - Températures de solidification dans l'air du système zircone-oxyde de cérium.



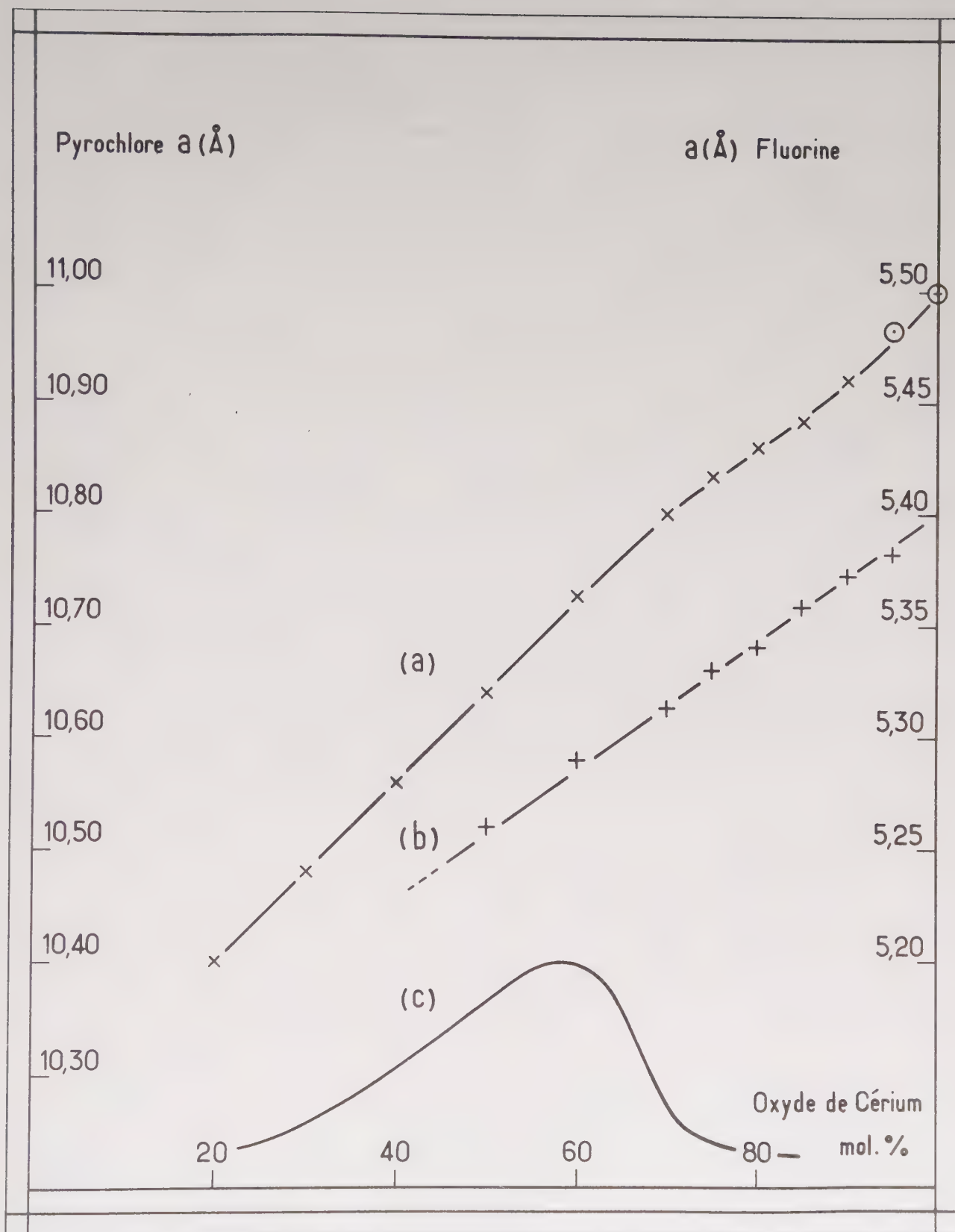


FIGURE 69 - Variations des paramètres des solutions solides zirconne-oxyde de cérium:

- a) Produits trempés à la fusion dans l'air
- b) Produits réoxydés
- c) Intensité relative de la raie de diffraction X (331)



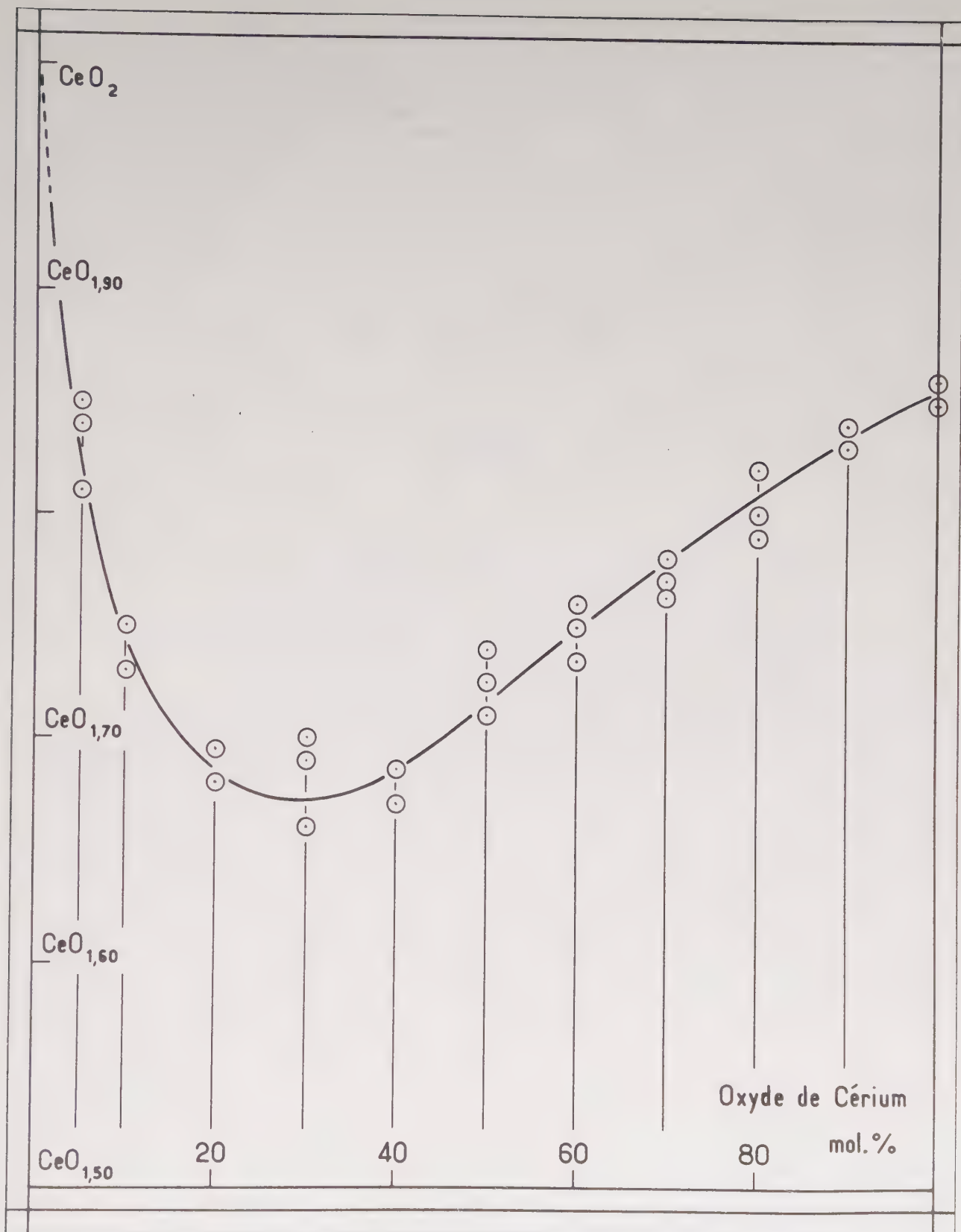


FIGURE 70 - Composition de l'oxyde de cérium engagé dans la zircone, au voisinage de la fusion.



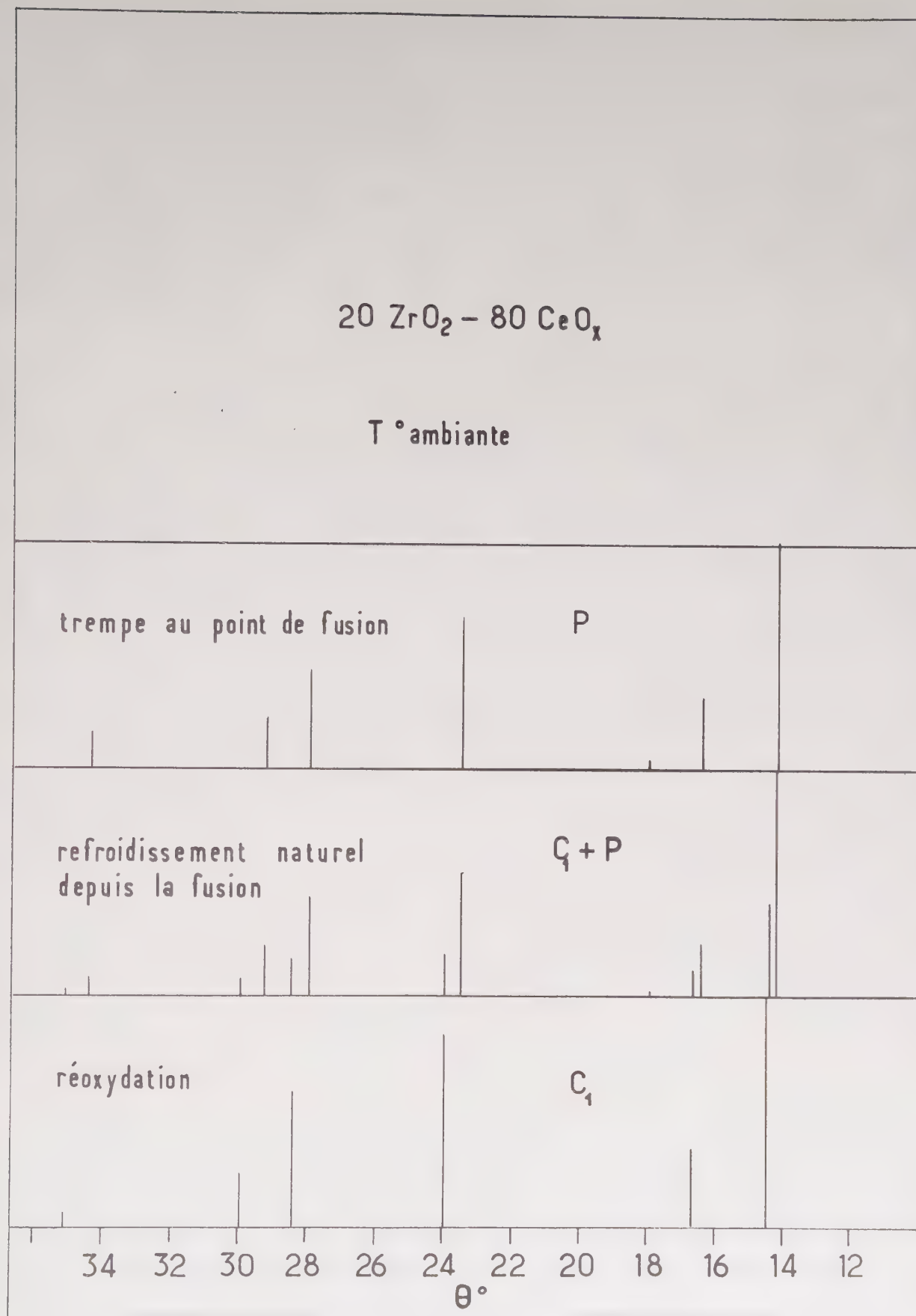


FIGURE 71 - Diagrammes de diffraction X de la solution 20 mol % zircone-80 mol % oxyde de cérium après divers traitements thermiques.



la surstructuration du réseau cristallin est déterminée quantitativement par l'analyse chimique. On procède pour ce faire à la mesure de la reprise de poids de l'échantillon trempé après sa réoxydation par un chauffage dans l'air à 800°C. L'écart à la forme stoechiométrique  $\text{CeO}_2$  de l'oxyde de cérium dissocié est ainsi défini en fonction de la concentration en zircone (figure 70). Ces écarts stoechiométriques sont généralement très élevés et on a noté un maximum au voisinage de la composition 70 mol %  $\text{ZrO}_2$ -30 mol %  $\text{CeO}_2$ . Dans ce cas la formule globale de l'oxyde dissocié est  $\text{CeO}_{1,67}$  environ ( $\text{Ce}^{+++}/\text{Ce}^{++++} \sim 2/3$ ).

De part et d'autre de ce maximum les écarts à la stoechiométrie sont de moins en moins prononcés. Un enrichissement en oxyde de cérium dans le produit initial conduit à la forme globale proche de  $\text{Ce}_6\text{O}_{11}$  (4  $\text{CeO}_2$ - $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ou 1/3 d'ions  $\text{Ce}^{+++}$ ) pour l'oxyde de cérium pur. D'un autre côté pour les produits à forte teneur en zircone, le retour de l'oxyde de cérium à sa forme bioxyde est très marqué. Il semblerait qu'au proche voisinage de la zircone, le taux d'ions  $\text{Ce}^{+++}$  tende vers une valeur nulle. Cependant en raison de la forte dilution de l'oxyde de cérium dans l'oxyde support ( $\text{ZrO}_2$ ) il est de plus en plus difficile de réaliser une analyse précise.

### 1 - 2 - 3 - La surstructuration du réseau cubique des solutions trempées.

La substitution partielle des ions  $\text{Ce}^{+++}$  aux ions  $\text{Ce}^{++++}$  entraîne la destruction du réseau stoechiométrique du type  $x\text{ZrO}_2 \cdot (1-x)\text{CeO}_2$ . Le processus de formation de la phase pseudo-ordonnée (probablement du type pyrochlore) est ici complexe car on est en présence de trois cations de natures distinctes  $\text{Zr}^{++++}$ ,  $\text{Ce}^{++++}$  et  $\text{Ce}^{+++}$ . On peut penser qu'il se produit, pour une certaine teneur en lacunes d'oxygène une réorganisation du réseau des anions liée à une répartition plus ou moins ordonnée des cations. Les produits résultants auraient alors une représentation schématique traduite par la formule condensée :



avec remplacement progressif d'une partie de  $\text{ZrO}_2$  par  $\text{CeO}_2$  lorsque s'accroît la teneur initiale en oxyde de cérium. Le composé ainsi défini présente un caractère non stoechiométrique très prononcé. Cependant la forme stoechiométrique  $\text{A}_2^{3+} \text{B}_2^{4+} \text{O}_7^{2-}$  n'est jamais atteinte, même en considérant la similitude des cations tétravalents  $\text{Ce}^{++++}$  et  $\text{Zr}^{++++}$ . Pour une solution solide de composition initiale  $x\text{ZrO}_2 \cdot (1-x)\text{CeO}_2$  avec un taux "a" de dissociation de l'oxyde de cérium, la pseudo-stoechiométrie ne pourrait être atteinte que dans le cas où  $a = \frac{1}{2(1-x)}$  ce qui n'est jamais le cas.

L'évolution des diagrammes de poudre en fonction de la composition traduit la continuité du réseau cristallin pour toutes les solutions présentant une structure cubique.

#### 1 - 2 - 4 - Paramètres des solutions cubiques.

La dilatation des mailles cubiques des produits dissociés en fonction de la concentration en oxyde de cérium (figure 69) est expliquée par la substitution de cations  $\text{Ce}^{+++}$  ou  $\text{Ce}^{++++}$  aux ions  $\text{Zr}^{++++}$  de plus petites dimensions ( $r(\text{Ce}^{+++}) = 1,07 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ce}^{++++}) = 0,94 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Zr}^{++++}) = 0,79 \text{ \AA}$  d'après AHRENS). On a déterminé les paramètres des différentes mailles cubiques à partir des diagrammes de poudres des produits trempés (figure 69). La variation du paramètre est quasi linéaire depuis la composition 80 mol %  $\text{ZrO}_2$ -20 mol %  $\text{CeO}_2$  (produit de départ), jusqu'à la composition contenant 30 mol %  $\text{ZrO}_2$ . Pour de plus fortes teneurs en oxyde de cérium la loi de variation s'écarte de la linéarité, cet effet étant consécutif à la variation du rapport  $\text{Ce}^{+++}/(\text{Ce}^{+++} + \text{Ce}^{++++})$  qui lui même n'obéit pas à une loi de variation simple.

La maille de l'oxyde de cérium dissocié (solution solide  $(\text{CeO}_2.\text{Ce}_2\text{O}_3)$ ), a un paramètre voisin de  $a = 5,50 \text{ \AA}$ . WHITFIELD ROMAN et PALMER (128) déterminant un paramètre de  $a = 5,643 \text{ \AA}$  pour la maille fictive "cubique à faces centrées" du sesquioxyde  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Si l'on considère que la dimension de la maille est proportionnelle au taux de dissociation de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ , la solution solide  $\text{CeO}_2.\text{Ce}_2\text{O}_3$  ayant une maille  $a = 5,50 \text{ \AA}$  correspondrait à un taux de dissociation de 40 %, légèrement plus élevé que celui que l'on a trouvé expérimentalement.

On a défini par ailleurs l'influence des dissociations de  $\text{CeO}_2$  sur la dilatation des mailles cubiques des différentes solutions solides. Pour ce faire on a procédé à un recuit à  $800^\circ\text{C}$  dans l'air des divers échantillons de produits dissociés. Les solutions solides ainsi réoxydées ont une structure cubique du type fluorine pour toutes concentrations depuis la composition équimoléculaire  $\text{ZrO}_2.\text{CeO}_2$  jusqu'à l'oxyde de cérium pur. Les paramètres évoluent, en suivant la loi de Végard, depuis  $a = 5,25 \text{ \AA}$  jusqu'à  $a = 5,40 \text{ \AA}$ . On s'aperçoit que la disparition des ions  $\text{Ce}^{+++}$  par oxydation, provoque une contraction du paramètre de l'ordre de 2 %.

#### 1 - 3 - Transition entre solutions solides de haute température (dissociées) et solutions solides réoxydées.

On a mis en évidence une caractéristique importante de la transformation entre les phases partiellement dissociées

du type  $[\text{Zr}_x^{4+} \cdot \text{Ce}_{(1-a)(1-x)}^{4+}] \cdot \text{Ce}_{a(1-x)}^{3+} \cdot \text{O}_{\frac{1}{2a(1-x)}}^{2-}$  et les phases ré-  
oxydées du type  $\text{Zr}_x^{4+} \cdot \text{Ce}_{1-x}^{4+} \cdot \text{O}_2^{2-}$  où "a" représente le taux d'ions  $\text{Ce}^{+++}$  dis-  
sociés en  $\text{Ce}^{+++}$ .

La transition entre ces deux types de phases s'effectue d'une manière discontinue. On a procédé à l'examen radio-cristallographique à haute température (jusqu'à 1900°C) et dans l'air d'un échantillon contenant 50 mol %  $\text{ZrO}_2$  (porte-échantillon en iridium). Le diagramme de diffraction présente au départ et à la température ordinaire les interférences d'un réseau cubique à faces centrées. Au-delà de 1500°C le diagramme de Debye-Scherrer se dédouble. De nouvelles raies apparaissent, indexées dans le système cubique à faces centrées et correspondant à un réseau cristallin dilaté par rapport au précédent. On observe avec l'élévation de la température, une diminution des raies de diffraction du réseau originel et leur disparition au voisinage de 1900°C. On assiste donc à la formation d'un domaine biphasé traduisant la discontinuité de la transformation entre les deux phases. Ce domaine biphasé a été mis en évidence dans certains cas sur les diagrammes de diffraction des échantillons de produits trempés. En effet on a pu constater surtout pour les produits riches en oxyde de cérium ( $80 \leq \text{mol \% CeO}_2 \leq 100$ ) que le maintien à la température ordinaire de la phase homogène de haute température était lié à une trempe très énergique (trempe à l'eau au point de fusion) (figure 71). On a procédé sur ces échantillons à des refroidissements plus lents (trempe à l'air). Les produits ainsi trempés sont constitués de deux phases cubiques, solutions solides des types  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  et  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ . Il semblerait que les phénomènes de dissociation se produisent à des températures d'autant plus élevées que l'on s'enrichit en zircone. C'est ce que l'on a pu constater par l'analyse aux rayons X à haute température et sous atmosphère neutre des échantillons contenant de l'oxyde de cérium pur, 10 et 20 mol %  $\text{ZrO}_2$ . On a noté qu'il n'est possible de déceler une dissociation de ces produits que pour des températures supérieures à 1600°C, 1200°C et 900°C respectivement.

Par ailleurs on a observé sur les globules de produits fondus et trempés, riches en zircone ( $\text{mol \% ZrO}_2 \geq 85$ ) des plages de produits de couleur claire et d'autres de couleur gris sombre. Cet effet apparaît significatif d'une ségrégation au sein de la matière des variétés  $\text{Ce}^{+++}$  et  $\text{Ce}^{++++}$ . Il pourrait y avoir coexistence de deux phases. Dans ce cas là la diffraction X ne permet pas de vérifier cette hypothèse en raison de la trop faible teneur en oxyde dissocié.

## 2 - LE SYSTEME ZIRCON-OXYDE DE PRASEODYME.

L'oxyde de praséodyme traité à haute température dans l'air a l'aspect d'un produit noir dû à la présence d'un certain taux d'ions  $\text{Pr}^{+++}$ . Les divers équilibres possibles entre les variétés  $\text{Pr}^{+++}$  et  $\text{Pr}^{++++}$  de l'oxyde liés aux conditions physiques et chimiques envisagées se traduisent par des écarts stoechiométriques importants. Le système  $\text{Pr-O}$  a été étudié en détail par LEROY-EYRING et ses collaborateurs (94) à (97) et par un certain nombre d'autres auteurs (98) à (103). Par contre il n'existe à ce jour aucun travail important relatif aux phénomènes de dissociation de l'oxyde de praséodyme engagé dans la zircon. Dans l'étude ci-dessous, on se propose de définir certaines caractéristiques des phases de haute température du système zircon-oxyde de praséodyme traité dans l'air.

### 2 - 1 - Réfractairité.

On a précédemment décrit (chapitre IV-2, figure 29) les résultats de l'analyse thermique dans l'air du système zircon-oxyde de praséodyme. Nous rappelons que l'allure du liquidus est caractérisée par :

- un point de réfractairité minimum situé à  $2080^{\circ}\text{C}$  pour une concentration en zircon de 30 molécules pour cent.
- une nette inflexion de la courbe vers les températures inférieures, au voisinage de la composition  $2\text{ZrO}_2.\text{Pr}_2\text{O}_x$ .

Il s'agit de préciser ici que le liquidus tel qu'il a été défini ne représente pas le diagramme de solidification d'un système chimiquement stable, mais une série de points de solidification qui se situeraient sur une courbe isobare (la pression partielle d'oxygène est constante) tracée dans le diagramme ternaire  $\text{ZrO}_2\text{-PrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$ .

### 2 - 2 - Les solutions solides de haute température.

Les phénomènes de dissociation de l'oxyde de praséodyme traité à haute température dans l'air interviennent sur la nature des produits, leur stabilité thermique et l'étendue de leur domaine d'homogénéité. On a cherché tout d'abord à définir la composition des phases liée à l'équilibre  $\text{Pr}^{+++} \rightleftharpoons \text{Pr}^{++++}$ .

Les produits examinés ont subi une trempe au moment de la fusion dans l'air. Leur aspect se caractérise par une coloration très foncée (pour toutes les solutions riches en oxyde de praséodyme) significative de la présence d'ions tétravalents  $\text{Pr}^{++++}$ . La teinte devient

plus claire pour une concentration en zirconne plus élevée; au proche voisinage de cette dernière (mol %  $\text{ZrO}_2 > 95$ ) la couleur du produit vire au jaune orangé.

L'analyse gravimétrique pratiquée sur des échantillons de produits trempés, avant et après réduction de l'ion  $\text{Pr}^{+++}$  par l'hydrogène à  $900^\circ\text{C}$  permet de dresser l'allure des variations des phénomènes de dissociation en fonction de la teneur en zirconne (figure 74). On note une importante variation des écarts à la stoechiométrie par rapport à la forme  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  lorsque la composition initiale varie. La courbe présente un minimum aux alentours de 80 mol %  $\text{ZrO}_2$ ; la composition globale correspondante de l'oxyde dissocié est alors  $\text{PrO}_{1,505}$ . La teneur en zirconne augmentant, le taux d'ions  $\text{Pr}^{+++}$  s'accroît. Il s'agit là semble-t-il d'un phénomène d'induction à la valence IV de l'ion praséodyme (figure 79). D'un autre côté, si la composition initiale du produit s'enrichit en oxyde de praséodyme l'écart à la stoechiométrie de ce dernier augmente pour atteindre  $\text{PrO}_{1,585}$  à la composition 30 mol %  $\text{ZrO}_2$  et finalement cet écart stoechiométrique diminue ensuite jusqu'à la valeur limite  $\text{PrO}_{1,515}$  correspondant à l'oxyde de praséodyme pur.

L'examen des phases de haute température, in situ, n'a pas pu être réalisé dans les conditions atmosphériques requises. On a procédé à l'analyse radiocristallographique à la température ambiante des échantillons de produit trempés. Deux types de solutions fondamentales ont été mises en évidence, l'une de structure cubique à faces centrées du côté des compositions riches en zirconne, l'autre de structure hexagonale (type  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) du côté des compositions riches en oxyde de praséodyme.

Les formes cristallines cubiques des solutions solides homogènes  $\text{Zr}^{+++}.\text{Pr}^{+++}.\text{Pr}^{++}.0^{--}$  apparaissent sur une gamme de compositions étendue depuis le proche voisinage de la zirconne jusqu'à la composition 35 mol %  $\text{ZrO}_2$ -65 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

Dans ce domaine des compositions, il existe une concentration en zirconne privilégiée telle que le rapport des nombres de cations  $\text{Zr}^{+++} + \text{Pr}^{+++}/\text{Pr}^{++} = 1$  (c'est à dire 65 mol %  $\text{ZrO}_2$ ) (tableau XXVI). On note à ce moment là, sur les diagrammes de diffraction X certaines raies de surstructure caractéristiques de la variété cubique pyrochlore. Le réseau cristallin est ordonné et l'on se trouve en présence d'un composé défini pseudo-stoechiométrique, du type  $\text{Pr}_2^{+++}.\text{(Pr}^{+++}.\text{Zr}^{+++})_2.0_7^{--}.\square_1$ . De part et d'autre de la composition 65 mol %  $\text{ZrO}_2$ -35 mol % d'oxyde de praséodyme la struc-

ture cubique pyrochlore se conserve dans les limites de compositions telles que  $48 < \text{mol } \% \text{ZrO}_2 < 82$ .

Les solutions solides les plus riches en zirconne ( $\text{mol } \% \text{ZrO}_2 > 82$ ) sont cubiques du type fluorine à l'exception des solutions de l'oxyde de praséodyme dans la zirconne non stabilisée de structure monoclinique ou quadratique.

Enfin, pour toutes compositions telles que  $35 < \text{mol } \% \text{ZrO}_2 < 48$ , la structure des phases est apparue cubique très voisine de la structure fluorine. On suppose toutefois qu'il s'agit d'une structure cubique apparentée à la forme cubique des sesquioxides des lanthanides. Dans le cas présent les raies de surstructuration n'apparaîtraient pas en raison du rapport cationique  $\text{Zr}^{++++} + \text{Pr}^{++++}/\text{Pr}^{+++}$  trop élevé.

TABLEAU XXVI - Rapport  $\text{Zr}^{++++} + \text{Pr}^{++++}/\text{Pr}^{+++}$  pour les différentes solutions solides zirconne-oxyde de praséodyme (produits trempés) traitées dans l'air.

| Mol % $\text{Ln}_2\text{O}_3$        | 20   | 25   | 30   | 35   | 40    | 45    | 50    | 55    | 60    | 65    | 70    | 75    | 80    | 85    | 90    | 95    | 100  |
|--------------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| $\text{ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$ | 2,00 | 1,50 | 1,21 | 1,00 | 0,862 | 0,740 | 0,685 | 0,638 | 0,568 | 0,511 | 0,460 | 0,388 | 0,340 | 0,246 | 0,213 | 0,165 | 0,03 |
| $\text{ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ | 2,00 | 1,52 | 1,24 | 1,04 | 0,929 | 0,790 | 0,670 | 0,594 | 0,500 | 0,437 | 0,378 | 0,305 | 0,236 | 0,167 | 0,118 | 0,075 | 0,02 |

Le paramètre des mailles cubiques à faces centrées des types fluorine et pyrochlore évolue linéairement depuis la zirconne stabilisée jusqu'au niveau du zirconate de praséodyme. Pour de plus fortes teneurs en oxyde de praséodyme l'accroissement du paramètre est moins grand, mais apparaît sensiblement linéaire avec la concentration (figure 72).

La variété hexagonale des solutions solides riches en oxyde de praséodyme s'observe en phase homogène, pour tout produit contenant au moins 92,5 mol % d'oxyde de praséodyme. Les paramètres des mailles hexagonales varient avec la concentration en zirconne comme dans le cas des solutions hexagonales des systèmes  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  où l'on note une augmentation de "c", une diminution de "a" et une élévation du rapport c/a (figures 76, 77 et 78).

On a vu précédemment (chapitre IV, 1 et 3) que la maille hexagonale de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ne peut dissoudre qu'une

quantité restreinte de cations tétravalents  $Zr^{++++}$  ou qu'au delà d'une valeur limite du rapport anion/cation la dissolution de la zirconite dans la variété hexagonale du sesquioxyde n'est plus possible. Dans le cas du système zirconite-oxyde de praséodyme traité dans l'air, l'apparition d'ions nouveaux  $Pr^{++++}$  implique une élévation plus rapide du rapport oxygène/cations (tableau XXVII). C'est ce qui expliquerait l'étroitesse du domaine d'homogénéité de la phase hexagonale homogène de ce système. De plus, et compte tenu de la dimension de l'ion  $Pr^{++++}$  plus grande que celle de l'ion  $Zr^{++++}$  ; [ $r(Zr^{++++}) = 0,79 \text{ \AA}$  ;  $r(Pr^{++++}) = 0,92 \text{ \AA}$ ], il apparaît normal que le paramètre "c" de la maille hexagonale croisse plus vite avec la teneur en zirconite que dans les cas des systèmes  $ZrO_2-La_2O_3$  et  $ZrO_2-Nd_2O_3$ .

TABLEAU XXVII - Rapport oxygène/cations pour les solutions solides hexagonales des systèmes  $ZrO_2-La_2O_3$ ,  $ZrO_2-Nd_2O_3$  et du système  $ZrO_2-Pr_2O_3$  et étendue du domaine d'homogénéité de ces solutions.

| Mol % $Ln_2O_3$<br>mélange initial | 70    | 75    | 80    | 85    | 90    | 92,5  | 95    | 97,5  | 100   |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $ZrO_2-La_2O_3$                    | 1,588 | 1,572 | 1,556 | 1,540 | 1,526 | 1,519 | 1,513 | 1,506 | 1,500 |
| $ZrO_2-Nd_2O_3$                    |       |       | 1,556 | 1,540 | 1,526 | 1,519 | 1,513 | 1,506 | 1,500 |
| $ZrO_2-Pr_2O_3$                    |       |       |       |       |       | 1,590 | 1,560 | 1,535 | 1,515 |

### 2 - 3 - Relations entre les phénomènes de dissociation et le diagramme d'équilibre du système $ZrO_2-Pr_2O_3$ .

Compte-tenu des observations effectuées sur les dissociations de l'oxyde de praséodyme dans l'air il apparaît que:

a) les phénomènes de dissociation sont peu importants au niveau des compositions correspondant sensiblement au zirconate de praséodyme. On pourra considérer, dans ce domaine, les points de solidification dans l'air comme une bonne approximation du liquidus théorique pour le système  $ZrO_2-Pr_2O_3$ . Dans ce cas il semble bien que le zirconate  $Pr_2Zr_2O_7$  se dissocie avant le liquidus selon une transformation de type non congruent.

b) Par ailleurs, en raison même de la substitution partielle des ions  $Pr^{+++}$  par des ions  $Pr^{++++}$  entraînant une évolution du rapport oxygène/cations, le zirconate de praséodyme stoechiométrique n'existe pas. On note également que :

- la phase pseudo-ordonnée cubique à faces centrées s'étend sur un domaine des compositions beaucoup plus vaste que dans le cas du système  $ZrO_2-Pr_2O_3$  étudié

- la transition entre structures cubiques ordonnée et désordonnée ( $C_1$  et  $C_2$ ) s'effectue d'une manière continue. Au contraire dans le cas du système  $ZrO_2-Pr_2O_3$  les diverses transformations entre structures cubiques s'effectuant en tous cas par l'intermédiaire d'importants domaine biphasés (tableau XXVIII).

c) les phénomènes de dissociation sont plus intenses pour les fortes teneurs en oxyde de praséodyme, leur incidence sur le diagramme d'équilibre se traduit par:

- une diminution du domaine d'homogénéité des solutions hexagonales de  $ZrO_2$  dans l'oxyde de praséodyme, directement liée à la saturation du réseau hexagonal en cations IV (Pr IV et Zr IV).

- un déplacement vers les plus fortes concentrations en oxyde de praséodyme de l'eutectique du système ainsi que du palier de cet eutectique. Cette observation n'est qu'une conséquence de la remarque précédente. A cet égard il convient de mentionner les anomalies thermiques observées lors du refroidissement des produits depuis la fusion dans l'air. Il est hautement probable, bien que l'hypothèse ne puisse pas se vérifier par l'expérience actuellement, que ces effets thermiques, comme dans le système  $ZrO_2-La_2O_3$  sont liés à une transformation structurale entre phase cubique X et phase hexagonale H (ou A).

On a précédemment signalé (pour les systèmes  $ZrO_2-La_2O_3$  et  $ZrO_2-Nd_2O_3$ ) que l'effet de la trempe se traduit par une transformation de la structure cubique X en une structure hexagonale A. Il en est probablement de même pour le système  $ZrO_2-Pr_2O_3$ . Le domaine homogène de la phase X de ce système au voisinage de la fusion serait donc le même que celui de la phase A (tableau XXVIII).

TABLEAU XXVIII- Effets de la trempe sur les phases de haute température du système zircon- oxyde de praséodyme dans l'air et comparaison avec le diagramme d'équilibre de  $ZrO_2-Pr_2O_3$

- a) phases en équilibre au voisinage de la fusion dans l'air  
 b) phases trempées à partir de la fusion dans l'air  
 c) phases du système  $ZrO_2-Pr_2O_3$  en équilibre au voisinage de la fusion.  
 zone hachurée ):zircon non stabilisée.

| mol % $Pr_2O_3$ | 10                     | 20                    | 30 | 40        | 50    | 60                    | 70        | 80        | 90 |
|-----------------|------------------------|-----------------------|----|-----------|-------|-----------------------|-----------|-----------|----|
| a               | phase cubique homogène |                       |    |           |       |                       | $C_2 + X$ |           | X  |
| b               | $C_1$                  | $\longleftrightarrow$ | P  |           |       | $\longleftrightarrow$ | $C_2$     | $C_2 + A$ | A  |
| c               | $C_1$                  | $P + C_1$             | P  | $P + C_2$ | $C_2$ | $C_2 + X$             |           | X         |    |

## 2 - 4 - Conditions d'oxydation optimums de l'oxyde de praséodyme dans l'air.

Il était intéressant de situer les phénomènes d'oxydation de l'oxyde de praséodyme à très haute température, par rapport aux mêmes phénomènes intervenant dans des conditions optimums. Pour ce faire, nous avons procédé à l'analyse gravimétrique des divers échantillons avant et après un traitement thermique au cours duquel le produit passe de la forme globale  $x \text{ZrO}_2 - (1-x) \text{Pr}_2\text{O}_3$  à la forme plus oxydée correspondant au recuit à 800°C dans l'air.

D'une manière générale et quelle que soit la concentration en zircone, l'intensité du phénomène "oxydation" est plus élevée que dans le cas des produits traités à haute température. L'allure de la courbe "dissociations en fonction de la concentration" se caractérise par (figure 75) :

- un minimum voisin de la composition 80 mol %  $\text{ZrO}_2$  - 20 mol %  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (valeur de cet écart  $\text{PrO}_{1,510}$ ).
- une croissance très importante du phénomène de part et d'autre du minimum et ce jusqu'aux deux limites du diagramme (zircone et oxyde de praséodyme purs).

Les solutions solides ainsi oxydées se caractérisent du point de vue structural par la disparition totale de la phase hexagonale. Ne subsistent donc que les solutions cubiques à faces centrées étendues à toutes les compositions (exception faite des zircons non stabilisées).

L'effet se traduit de plus par :

- la diminution du paramètre de la maille cubique, l'écart paramétrique entre solutions trempées et solutions recuites étant d'autant plus marqué que l'écart stoechiométrique est plus élevé d'une part et que la concentration en oxyde de praséodyme est plus forte d'autre part.

## III - LE SYSTEME ZIRCON-OXYDE DE TERBIUM.

L'étude en milieu oxydant du système zircone-oxyde de terbium présente de profondes analogies avec celle du système zircone-oxyde de praséodyme. Aucun travail antérieur n'a été effectué sur ce système, seul l'oxyde de terbium a donné lieu à toute une série de recherches sur les conditions d'oxydation du terbium (104). On note les importants travaux de LEROY-EYRING (105) et (106) et de différents autres auteurs (107), (108), (109) et (110).

### 3 - 1 - Les solutions solides de haute température.

Les mélanges de produits initiaux  $x \text{ZrO}_2 - (1-x) \text{Tb}_2\text{O}_3$  sont fondus à l'air au four solaire, puis trempés. Les échantillons obtenus présentent une coloration brun foncé caractéristique de l'existence d'ions  $\text{Tb}^{+4}$ , devenant plus claire lorsque la teneur en zircone devient suffisamment élevée, aux alentours de 80 molécules pour cent. Les solutions solides très riches en zircone prennent une teinte jaune orangé, phénomène lié à une induction à la valence IV de l'ion terbium, suivant un phénomène très analogue à celui observé dans le cas du système zircone-oxyde de praséodyme (figure 80).

La nature des phases de haute température dépend de la composition globale du produit.

Les variations des phénomènes de dissociation de l'oxyde de terbium à haute température dans l'air sont étudiées en fonction de la concentration en zircone (figure 74). Pour ce faire on procède à l'analyse gravimétrique de chaque produit avant et après sa réduction par l'hydrogène à  $900^\circ\text{C}$ . Les écarts à la forme stoechiométrique du sesquioxyde sont minimums pour les compositions voisines de 85 mol %  $\text{ZrO}_2$ -15 mol %  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (produit de départ) et atteignent la valeur  $\text{TbO}_{1,515}$ . Si la teneur en zircone augmente, les écarts stoechiométriques s'élèvent jusqu'au proche voisinage de la zircone pure. D'un autre côté si l'on s'enrichit en oxyde de terbium, on s'éloigne progressivement de la forme  $\text{TbO}_{1,500}$  jusqu'à la valeur maximum  $\text{TbO}_{1,555}$  correspondant à la solution initiale 45 mol %  $\text{ZrO}_2$ -55 mol %  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ . Ensuite on assiste à un retour prononcé vers la forme sesquioxyde, la limite  $\text{TbO}_{1,510}$  étant observée pour l'oxyde de terbium pur. On note d'une manière générale, l'analogie qualitative qui existe entre les comportements des oxydes de praséodyme et de terbium dans les mêmes conditions opératoires (figure 74).

Les examens aux rayons X des différents produits trempés ont donné les résultats suivants : dans le système zircone-oxyde de terbium, les structures des phases apparaissant à haute température (produits trempés) sont de deux types différents, les unes sont cubiques à faces centrées du type fluorine du côté des compositions les plus riches en zircone et jusqu'au niveau de la composition 45 mol %  $\text{ZrO}_2$ -55 mol %  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ . Ces phases sont stables à toutes températures et pour toutes concentrations, sauf au voisinage de  $\text{ZrO}_2$  où l'on retrouve les structures du type fluorine déformée, quadratiques et monocliniques (zircone non stabilisée) (tableau XXIX)

TABLEAU XXIX - Effets de la trempe sur les solutions solides  $x \text{ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$  de haute température et dans l'air. Comparaison avec les phases du système  $\text{ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$

- a) phases trempées à partir de la fusion dans l'air ( $\text{ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ )  
b) phases du système  $\text{ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$  en équilibre au voisinage de la fusion.  
c) phases trempées depuis la fusion sous hydrogène ( $\text{ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ ) en zone hachurée : zircone non stabilisée.

| mol % $\text{Tb}_2\text{O}_3$ | 10                                                                                 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60                         | 70 | 80            | 90 |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----|----|----|----|----------------------------|----|---------------|----|
| a                             |  |    |    |    |    |                            |    |               |    |
| b                             |   |    |    |    |    | $\text{C}_2 + \text{H}$    |    | H             |    |
| c                             |   |    |    |    |    | $\text{C}_2 + \text{C}'_2$ |    | $\text{C}'_2$ |    |

Les autres sont cubiques centrées du type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  dans le domaine des compositions complémentaires. La transition continue existant entre les structures cubiques des deux types est mise en évidence par la continuité des variations paramétriques en fonction de la concentration. Toutefois il n'y a pas de frontière tangible du phénomène. Compte - tenu des résultats acquis précédemment (conclusions du chapitre IV) on peut estimer que la transition  $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2$  s'effectue aux alentours de 65 mol %  $\text{ZrO}_2$  (soit  $\text{Tb}^{++++} + \text{Zr}^{++++} / \text{Tb}^{+++} \sim 1$ ).

Les paramètres des produits trempés sont définis à la température ambiante. La variation n'est linéaire que dans le seul domaine des concentrations en zircone supérieures à 65 molécules pour cent (figure 73). Il y aurait là une explication à la transition continue  $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2$  observée.

A cet égard, les dissociations de l'oxyde de terbium à haute température ont peu d'influence sur la dimension de la maille d'origine. Les produits réduits à leur forme  $x \text{ZrO}_2\text{-(1-x) Tb}_2\text{O}_3$  ont les mêmes dimensions de maille (aux erreurs d'expérience près) depuis la zircone jusqu'à 50 mol %  $\text{ZrO}_2\text{-50 mol % Tb}_2\text{O}_3$ . Au-delà de cette limite on ne note que de très faibles écarts paramétriques, la nouvelle maille étant légèrement plus grande que la maille contenant les ions  $\text{Tb}^{++++}$ .

Dans le même ordre d'idée il est permis de penser que les faibles écarts à la stoechiométrie du sesquioxyde de terbium au voisinage de la fusion ne perturbent que très peu le diagramme de phases du système  $\text{ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$  (chapitre IV - 5).

### 3 - 2 - Conditions d'oxydation optimum de l'oxyde de terbium dans l'air.

Une étude analogue à celle du système oxyde de praséodyme est réalisée sur des échantillons de produits recuits à 800°C dans l'air (figure 75). Dans ce cas, les phénomènes d'oxydation de l'oxyde de terbium sont beaucoup plus importants que ceux que nous avons décrits pour les produits trempés et se caractérisent par :

- un minimum d'écart stoechiométrique au niveau du produit de composition 85 mol %  $ZrO_2$ -15 mol %  $Tb_2O_x$ .
- une élévation du taux d'ions  $Tb^{+++}$  de part et d'autre du minimum. Ce taux augmente ainsi avec la teneur en zircone et en oxyde de terbium jusqu'aux oxydes de base.

La structure cristalline des solutions résultantes est cubique à faces centrées, du type fluorine pour toutes les compositions (exception faite des zircons non stabilisés). Les paramètres des mailles contenant un taux important d'ions tétravalents  $Tb^{+++}$  de plus petite dimension  $r(Tb^{++}) = 0,93 \text{ \AA}$  et  $r(Tb^{+++}) = 0,81 \text{ \AA}$  sont nettement inférieurs aux paramètres des mailles des produits trempés (figure 73).

### CONCLUSIONS DE LA PARTIE V.

Les résultats obtenus précédemment permettent de dégager certaines conclusions relatives aux dissociations des oxydes de cérium, de praséodyme et de terbium engagés dans la zircone et traités au voisinage de la fusion.

D'une manière générale pour les oxydes de lanthanides pur comme pour leurs solutions, la tendance au retour à la forme sesquioxyde est plus forte pour l'oxyde de terbium que pour l'oxyde de praséodyme, cette dernière étant plus élevée que pour l'oxyde de cérium.

La loi de variation des écarts stoechiométriques, par rapport à la forme sesquioxyde  $Ln_2O_3$ , des solutions en question est complexe. On note cependant dans les trois cas une valeur minimum de cet écart pour une teneur en zircone telle que  $Zr^{++++}/Ln^{+++} + Ln^{++++} \sim 2$ . A partir de cette composition on séparera le domaine total des concentrations en deux parties, l'une concernant les solutions les plus riches en oxyde de lanthanide (domaine I), l'autre les solutions à forte teneur en zircone (domaine II) (tableau XXX).

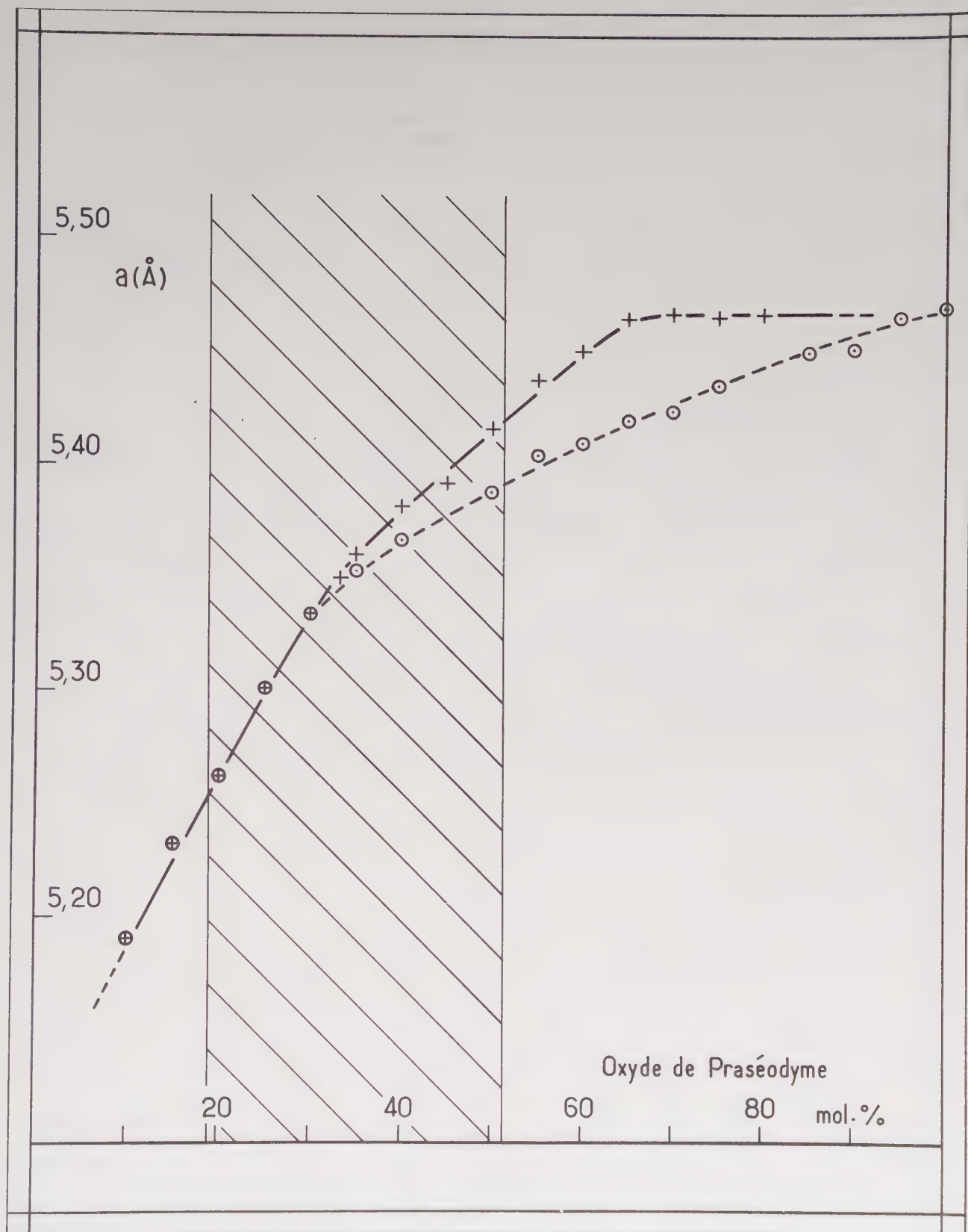


FIGURE 72 - Variation des paramètres des solutions zircone-oxyde de praséodyme en fonction de la composition (20°C) :

(+) Produits dissociés

(⊕) Produits réoxydés

en zone hachurée : domaine de la structure pyrochlore.



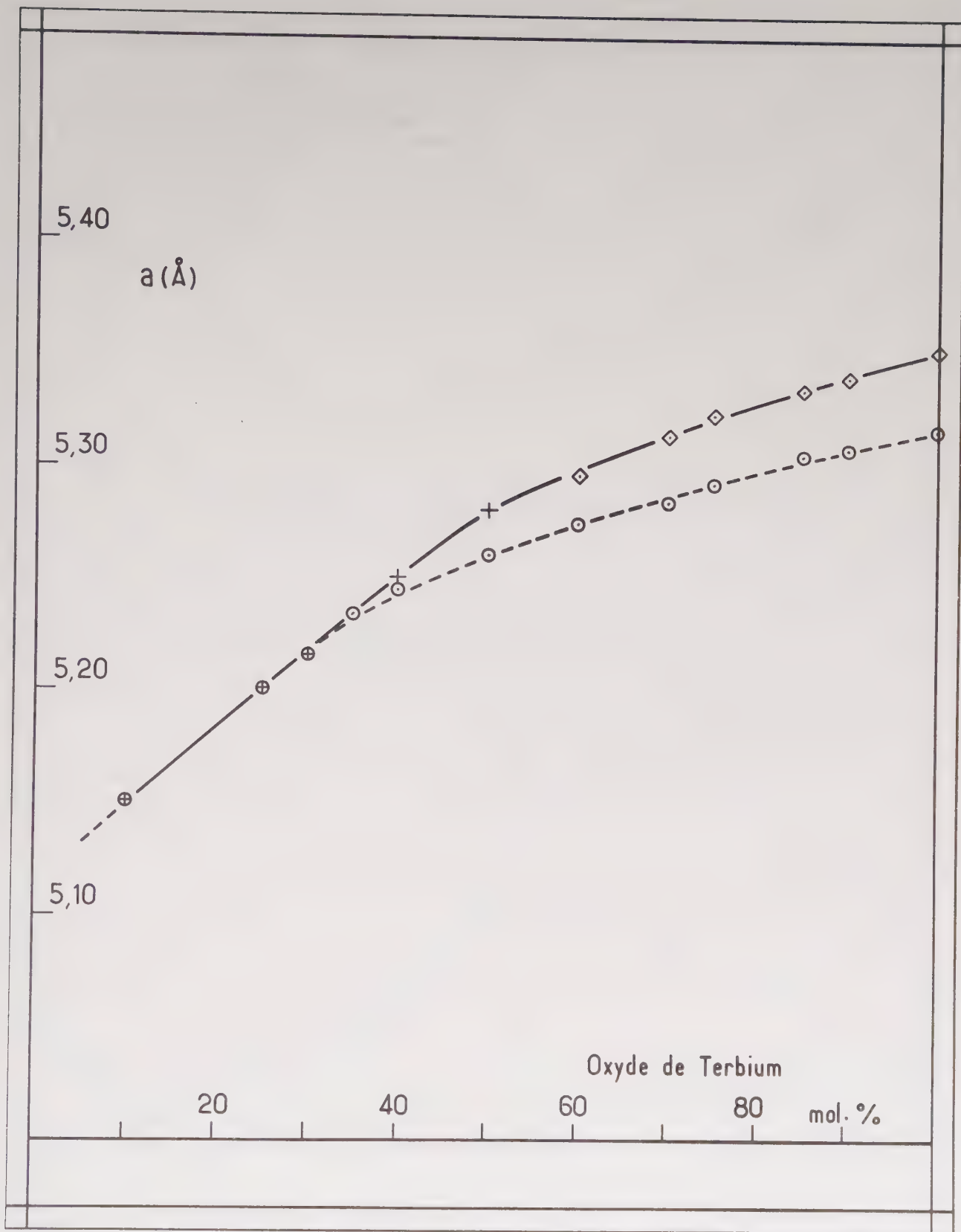


FIGURE 73 - Variation des paramètres des solutions zircone-oxyde de terbium en fonction de la composition (20°C)

- (+) Produits dissociés (structure fluorine)
- (◊) Produits dissociés (structure  $Tl_2O_3$ )
- (O) Produits réoxydés



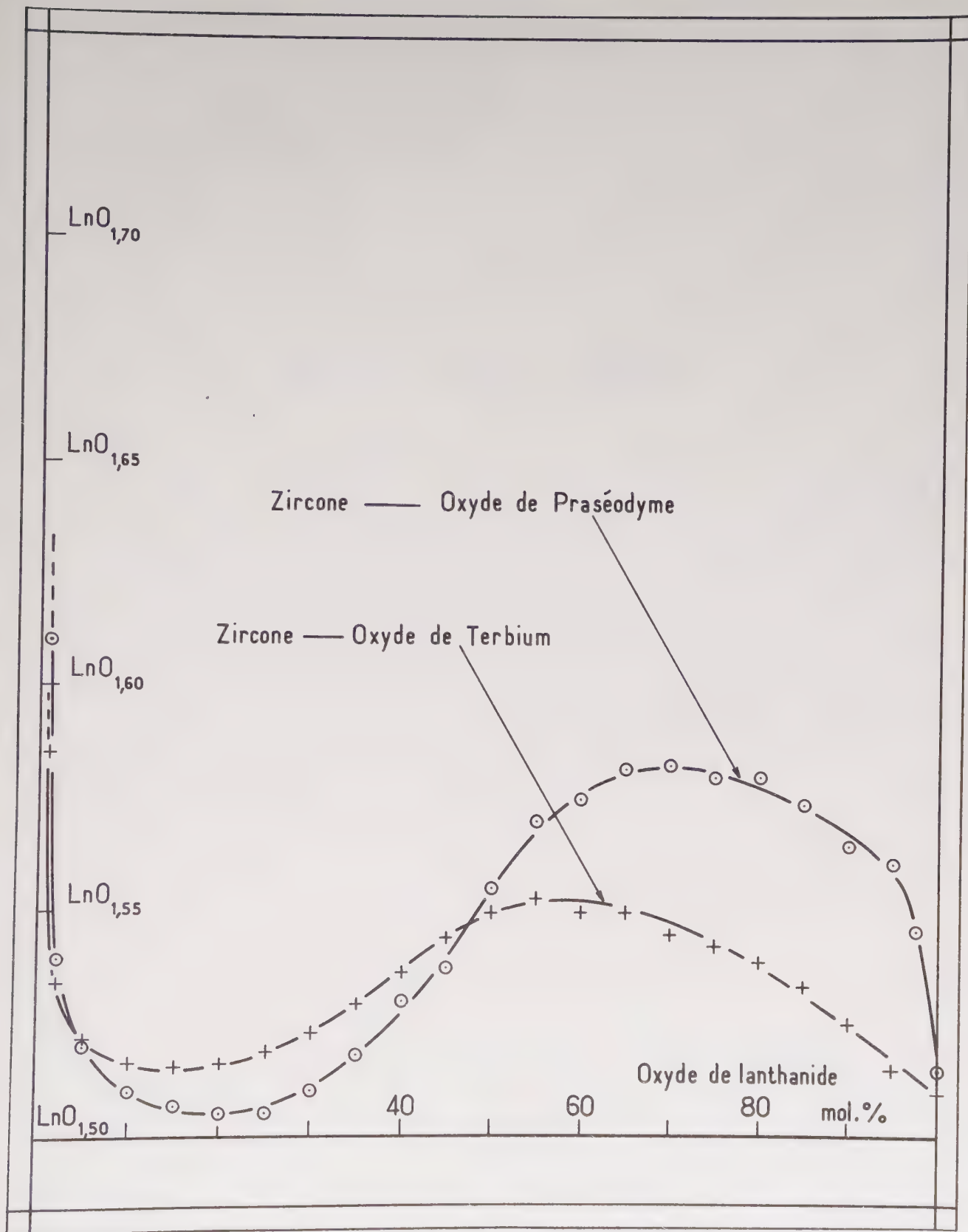


FIGURE 74 - Dissociations des oxydes de praséodyme et de terbium engagé dans la zircone, au voisinage de la fusion dans l'air.



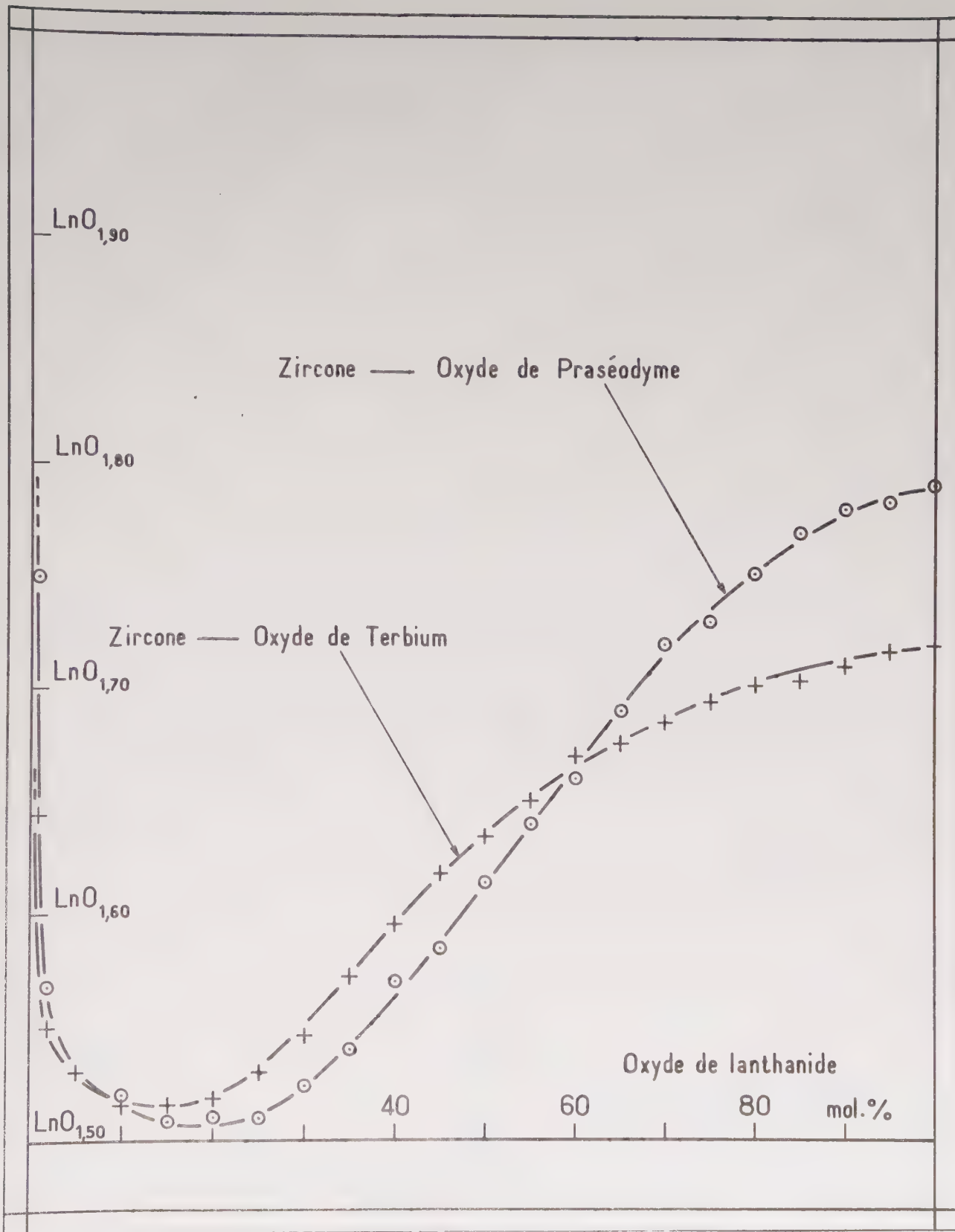


FIGURE 75 - Dissociations des oxydes de praséodyme et de terbium engagé dans la zircone à 800°C dans l'air.



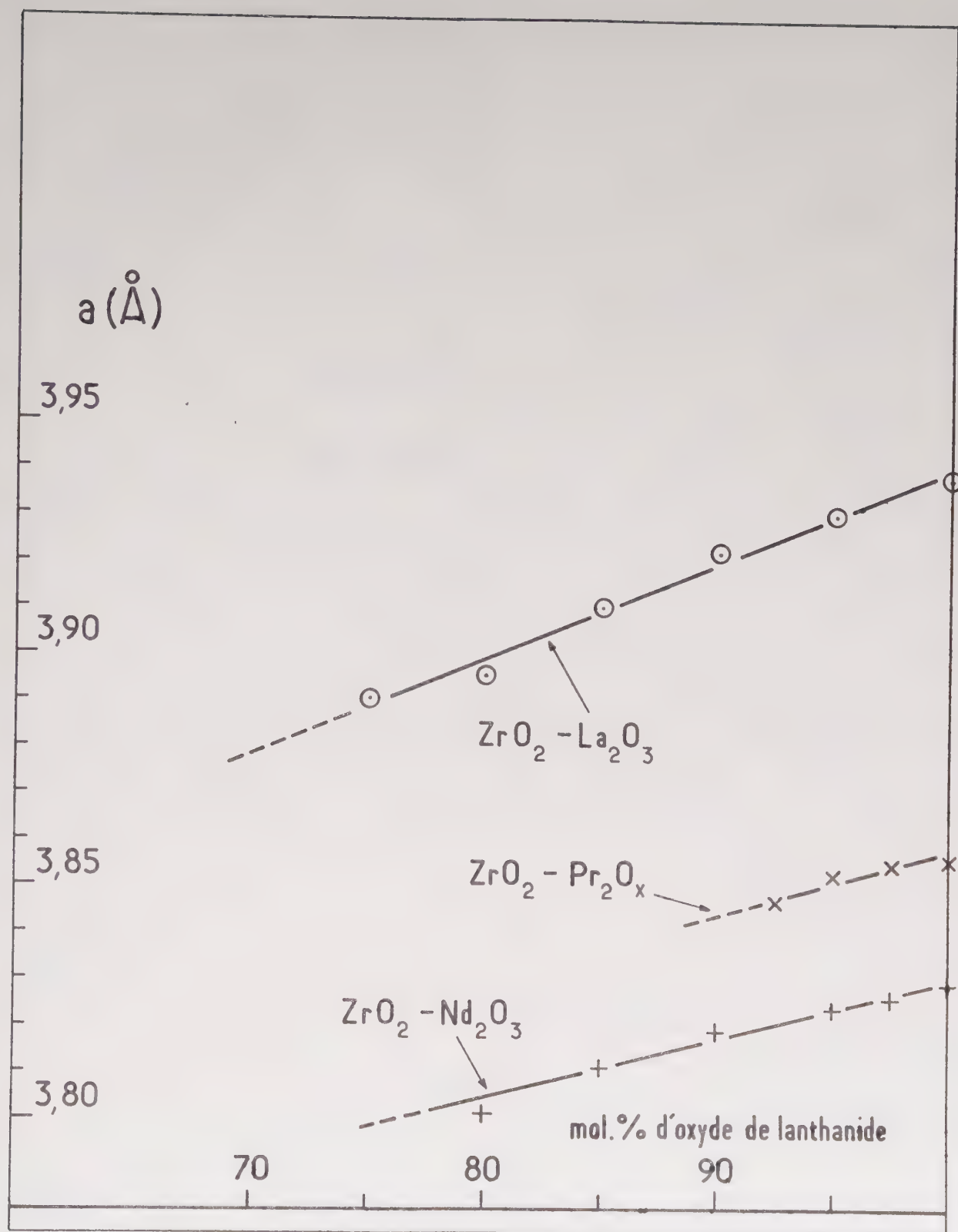


FIGURE 76 - Variations des paramètres hexagonaux des solutions solides  $ZrO_2 - Ln_2O_3$  (Ln : La, Pr et Nd), trempés au point de fusion. Etude comparative du praséodyme avec le lanthane et le néodyme. Paramètre "a".



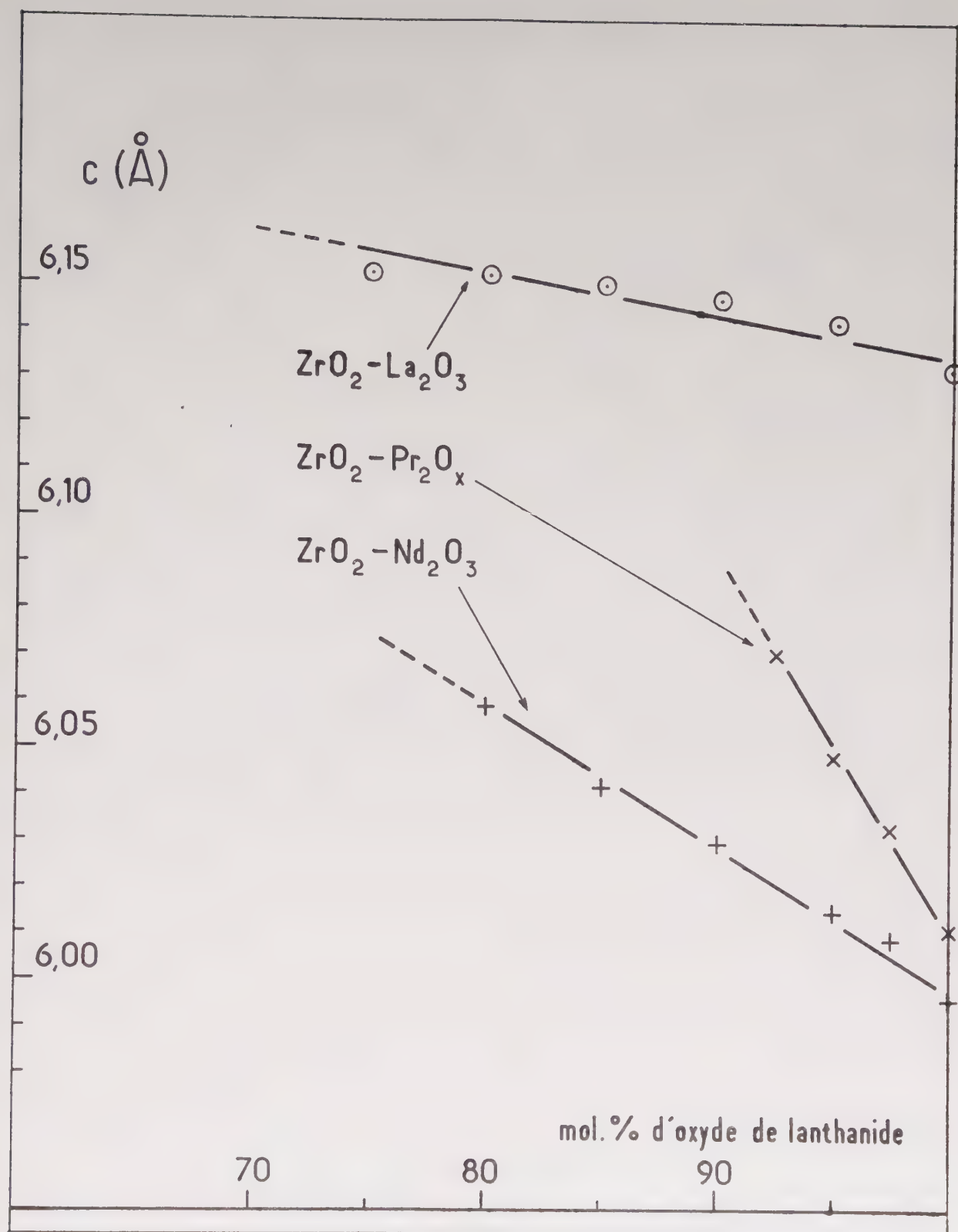


FIGURE 77 - Variations des paramètres hexagonaux des solutions solides  $ZrO_2-Ln_2O_3$  (Ln : La, Pr et Nd), trempées au point de fusion. Etude comparative du praséodyme avec le lanthane et le néodyme. Paramètre "c".



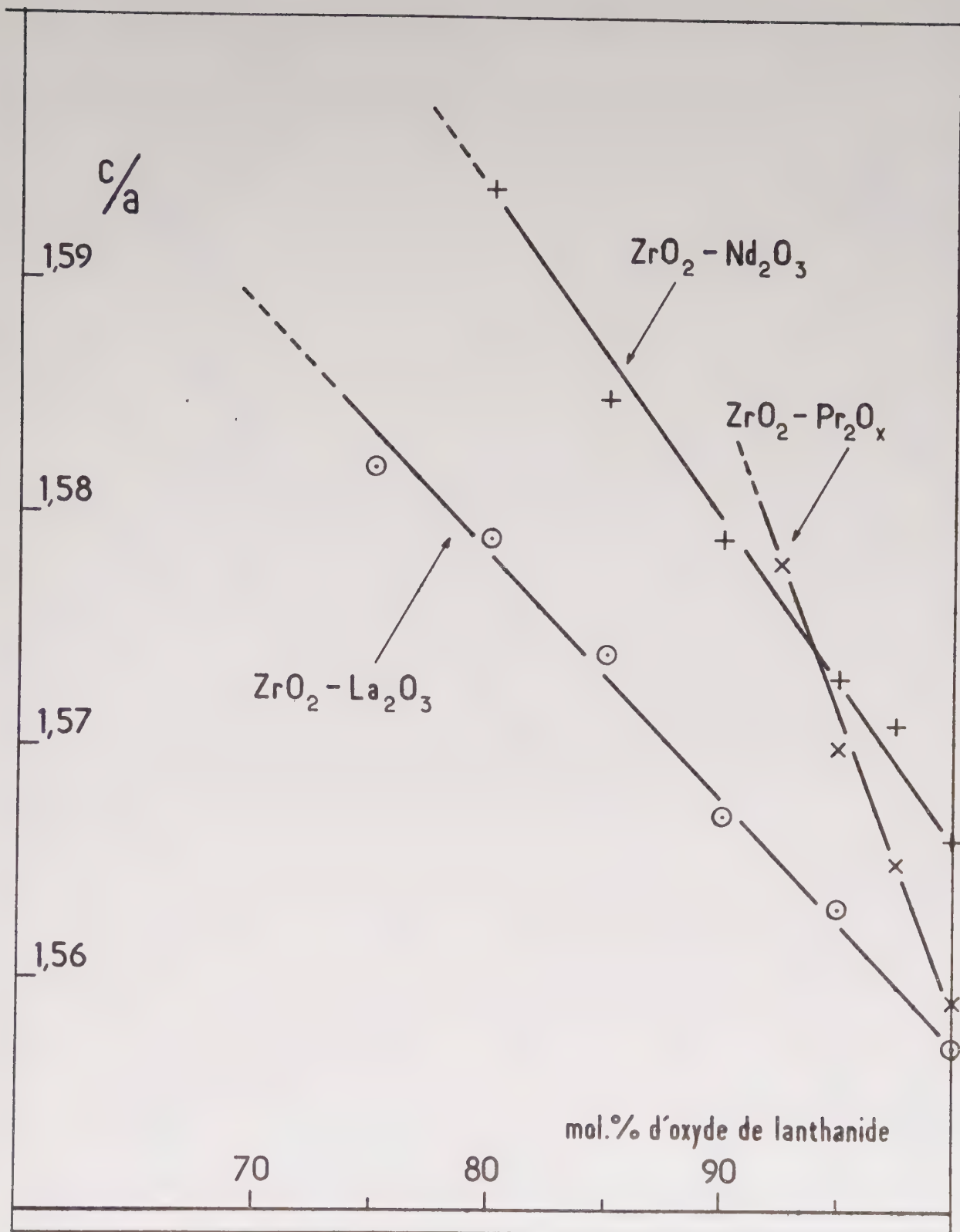


FIGURE 78 - Variations des paramètres hexagonaux des solutions solides  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  (Ln : La, Pr et Nd), trempées au point de fusion. Etude comparative du praséodyme avec le lanthane et le néodyme. Rapport paramétrique  $c/a$ .



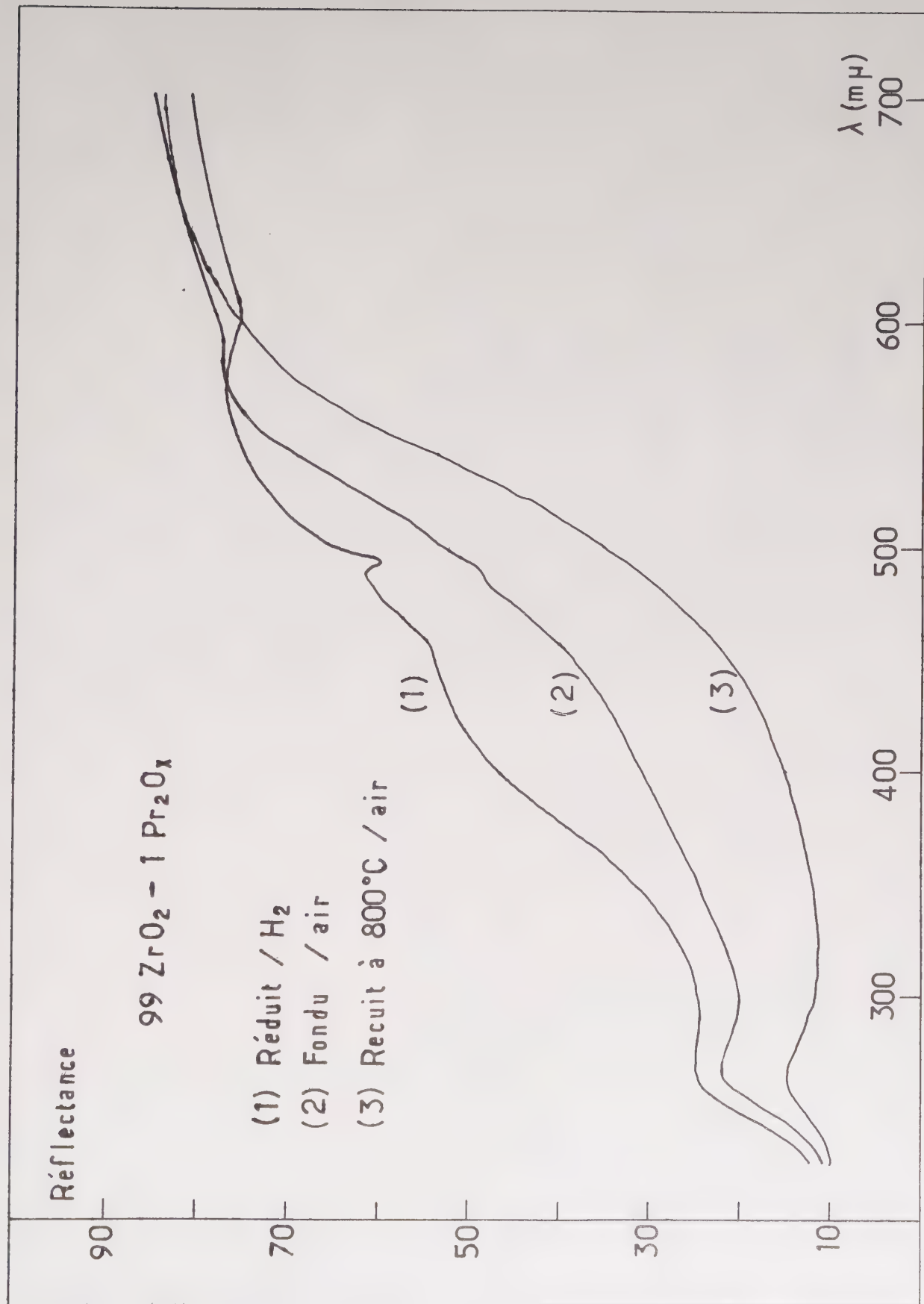


FIGURE 79 - Spectre d'absorption de la solution solide  $99 \text{ ZrO}_2 - 1 \text{ Pr}_2\text{O}_x$ .



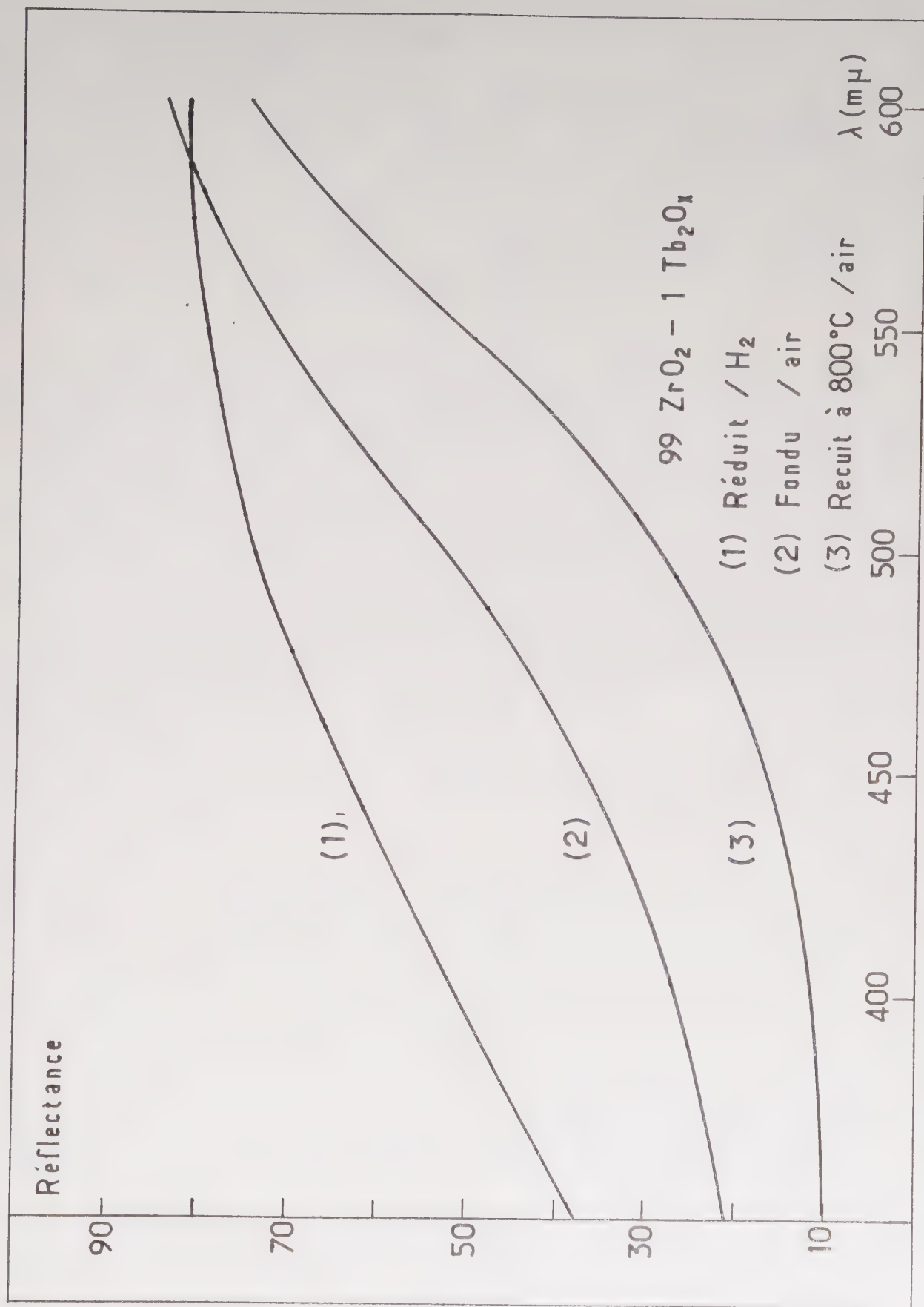


FIGURE 80 - Spectre d'absorption de la solution 99  $\text{ZrO}_2$ -1  $\text{Tb}_2\text{O}_x$ .



TABLEAU XXX - Sens des écarts stoechiométriques croissants par rapport à la forme  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  des oxydes de cérium, de praséodyme et de terbium engagés dans la zirconne au voisinage de la fusion<sup>3</sup> et relation avec le diagramme de phases.

| Composition                 | $\text{ZrO}_2$ ← Domaine II                              | Domaine I → $\text{Ln}_2\text{O}_3$                                            |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Zircone-oxyde de cérium     | ←<br>phase cubique homogène<br>induction à la valence IV | →<br>phase cubique homogène                                                    |
| Zircone-oxyde de praséodyme | ←<br>phase cubique homogène<br>induction à la valence IV | →<br>phase cubique homogène domaine biphasé phase<br>$\text{C}_2 + \text{X}$ X |
| Zircone-oxyde de terbium    | ←<br>phase cubique homogène<br>induction à la valence IV | →<br>phase cubique homogène domaine biphasé phase<br>$\text{C}_2 + \text{H}$ H |

a) dans le premier domaine des compositions (solutions solides riches en oxyde de lanthanides) on a constaté que l'addition de zirconne avait pour effet d'abaisser l'écart stoechiométrique des oxydes de lanthanides dans toutes les solutions présentant à haute température une structure cubique, soit à faces centrées des types fluorine ou pyrochlore, soit à corps centré du type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . Cette constatation n'est valable que pour des solutions homogènes. C'est ce qui se passe respectivement pour le système zircone-oxyde de cérium où l'on note la présence d'une seule phase homogène de structure cubique à faces centrées pour toutes compositions pour le système zircone-oxyde de praséodyme dans la gamme des concentrations  $35 < \text{mol } \% \text{ZrO}_2 < 80$  ou les solutions ont également une structure cubique des types  $\text{C}_2$  et P, et enfin pour le système zircone-oxyde de terbium dont les solutions solides de haute température sont également cubiques des types  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$  dans le domaine tel que  $45 < \text{mol } \% \text{ZrO}_2 < 80$ . On a regroupé ces données dans le tableau IV.

Par ailleurs on constate au contraire que les écarts stoechiométriques s'élèvent avec la teneur en zirconne dans les domaines de compositions donnant naissance à des solutions solides de haute température présentant une structure autre que les structures  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  et P. C'est le cas pour les systèmes  $\text{ZrO}_2$ -oxyde de praséodyme dans le domaine  $0 < \text{mol } \% \text{ZrO}_2 < 45$ , où les solutions solides ont une structure cubique X, soit en phase homogène, soit en domaine biphasé ( $\text{C}_2 + \text{X}$ ) ; c'est également le cas pour les produits du système zircone-oxyde de terbium dont la teneur en zirconne est inférieure à 45 molécules pour cent et qui sont constitués d'au moins une phase hexagonale du type H.

b) dans le domaine des compositions allant de la zirconne jusqu'à la composition limite où le rapport  $\text{Zr}^{++++} / \text{Ln}^{++++} + \text{Ln}^{+++} = 2$  on observe dans tous les

cas une nouvelle élévation du taux d'ions  $\text{Ln}^{+++}$  avec l'accroissement de la teneur en zircon.

On a déjà parlé d'un phénomène d'induction à la valence IV des ions lanthanides observable surtout lorsque ces oxydes se présentent en faible teneur, en solution solide dans la zircon. Ce phénomène, sur un plan plus général a été observé et décrit dès 1948 par SELWOOD (129) à qui l'on doit l'appellation "d'induction de valence", et par GRUEN (130). SELWOOD a constaté que l'état d'oxydation des oxydes des métaux de transition fortement dilués à la surface d'un oxyde support était influencé par la nature de ce support. C'est ainsi, par exemple, que l'oxyde de manganèse issu d'une décomposition thermique de nitrate manganéux se présente tout d'abord sous la forme de bioxyde, puis sous la forme de sesquioxyde lorsqu'il est dispersé sur de l'alumine. Par contre de très faibles concentrations de bioxyde de manganèse sur l'oxyde support  $\text{TiO}_2$  assurent la maintenance de l'état d'oxydation  $4+$  du manganèse.

D'une manière générale et d'après les travaux de SELWOOD et de ses collaborateurs, il ressort que l'état de valence d'un oxyde polyvalent au contact d'un oxyde support considéré dépend seulement des caractéristiques électroniques et géométriques du support et non des conditions opératoires. L'auteur conclut à la suite d'une série d'examen s concernant des oxydes de différentes natures que le phénomène d'induction de valence n'est possible que si le rayon de l'ion dispersé, dans son état de valence induit, ne diffère pas plus de 30 % du rayon inducteur. Comme principe général on dira:

- si un oxyde d'un élément de transition est dispersé dans un oxyde support approprié, l'état de valence de l'oxyde dispersé tend à s'identifier à l'état de valence de l'oxyde support pour autant que soient respectées dans une certaine mesure les conditions d'isomorphisme entre les deux oxydes.

Les observations que nous avons effectuées sur les solutions très dispersées des oxydes de cérium, de praséodyme et de terbium, autorisent un parallèle très voisin avec les phénomènes décrits par SELWOOD. En effet les conditions d'isomorphisme sont remplies, si l'on considère que la forme monoclinique du type fluorine déformée de la zircon est très proche de la structure fluorine vraie des oxydes  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$  et  $\text{TbO}_2$ . De plus les écarts dimensionnels entre les cations  $\text{Ce}^{+++}$ ,  $\text{Pr}^{+++}$ ,  $\text{Tb}^{+++}$  et l'ion  $\text{Zr}^{+++}$  n'excèdent pas respectivement 19%, 16 % et 2,5 %.

L'intensité très importante à haute température de ce phénomène d'induction de valence dans le cas de l'oxyde de terbium est probablement lié aux grandeurs très voisines des ions  $Tb^{++++}$  et  $Zr^{++++}$  ; en effet en l'absence de zircone l'oxyde de **terbium** est très rapidement dissocié sous forme  $Tb_2O_3$  à haute température.

## CONCLUSION

Dans l'étude entreprise on a tenté de définir certaines caractéristiques de haute température de matériaux réfractaires qui jusqu'ici demeuraient peu connues. On a pu préciser les diagrammes de solidification de nombreux systèmes à base de zircone et d'oxydes de lanthanides et déterminer les diagrammes d'équilibre des phases apparaissant au proche voisinage de la fusion. Deux groupes de matériaux ont été examinés séparément. D'une part ceux qui par leur stabilité chimique conservent sensiblement leur composition quel que soit le traitement subi et d'autre part ceux dont la composition varie avec les conditions de l'expérience. Dans ce dernier cas on s'est limité à une étude sous pression d'oxygène fixe.

On a mis en oeuvre deux méthodes analytiques principales qui permettent l'observation in situ des phénomènes de haute température et la résolution de la plupart des problèmes spécifiques au domaine des températures abordé. La trempe, en effet, presque exclusivement utilisée jusqu'à présent, n'aboutit souvent, et on l'a démontré, qu'à la formation de phases hors équilibre, faussant ainsi l'exactitude des diagrammes d'équilibre.

La précision des résultats que l'on peut espérer obtenir tant par l'analyse thermique que par la radiocristallographie à haute température est suffisamment élevée pour permettre, avec les moyens dont nous disposons actuellement, une bonne approche des phénomènes. On peut donc dire que les diagrammes d'équilibre proposés présentent d'une part un intérêt théorique certain pour le développement et les perspectives nouvelles de la recherche en chimie du solide à haute température et d'autre part sont directement exploitables dans la technologie et autorisent une sélection des matériaux en fonction des qualités requises.

On tient à préciser toutefois qu'à la limite et en toute rigueur un diagramme d'équilibre est fortement conditionné par certains facteurs difficilement accessibles par l'expérience. Tel le passé thermique du matériau et la cinétique des diverses transformations qu'il peut subir. (Certaines d'entre elles sont extrêmement lentes et apparemment irréversibles). On sait qu'à haute température les équilibres sont plus facilement atteints, mais on se heurte alors à des mutations inéluctables

de la matière : volatilisation sélective de certains composés, écarts à la stoechiométrie aussi faibles soient ils, qui éloignent de la composition d'origine. Au total on peut donc considérer les phénomènes macroscopiques observables avec les moyens d'analyse actuels et les phénomènes microscopiques non parfaitement détectables, mais dont il convient de tenir compte pour mieux s'approcher de la vérité.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.STÖCKER, R.COLLONGUES et M.MOSER, C.R.Acad.Sci. (1957), 244, 83
- 2 - O.RUFF et F.EBERT, Z.Anorg.Chem. (1929), 180, 19
- 3 - K. YARDLEY, Min.Mag. (1926), 21 (168)
- 4 - W.M.COHN et S.TOLKSDORF, Z.Phys.Chem. (1930), B.8, 331
- 5 - P.DUWEZ et F. ODELL, J.Am.Ceram.Soc. (1950), 33, 274
- 6 - W.A.FISHER et A.HOFFMANN, Arch.Eisenhüttenwes. (1957), 28, 739
- 7 - G.L.CLARK et D.H.REYNOLDS, Ind.Eng.Chem. (1937), 29, 711
- 8 - H.J.STÖCKER, Thèse - Ann.Chimie (1960), 11/12.
- 9 - W.W.BARKER et W.S.LLOYD, J.Aust.Ceram.Soc. (1968), 4 (1), 1/5
- 10 - R.F.GELLER et P.J.YAVORSKY, J.Research Nat.Bur.Sdt. (1945), 35 (1), 87/110
- 11 - C.E.CURTIS, J.Am.Ceram.Soc. (1947), 30 (6), 180/196
- 12 - O.J.WHITTEMORE et D.W.MARSHALL, J.Am.Ceram.Soc. (1952), 35 (4), 85/89
- 13 - A.DIETZEL et H.TOBER, Ber.Deut.Keram.Ges. (1953), 30, 47/61 et 71/82
- 14 - E.RYSHKEWITCH, Oxide ceramics - Physical Chemistry and Technology - Academic Press. New York (1960)
- 15 - M.HOCH et M.R.MATHUR, J.Am.Ceram.Soc. (1962), 45 (8), 373/375
- 16 - J.STÖCKER, R.COLLONGUES et M.MOSER, Silicates Industriels, 23, 67/71
- 17 - T.W.SMOOT et J.R.RYAN, J.Am.Ceram.Soc. (1963), 46 (12), 597/600
- 18 - E.K.KELER et A.B.ANDREEVA, Ogneupory (1962), 27 (4), 184/192
- 19 - A.G.KING et P.J.YAVORSKY, J.Am.Ceram.Soc. (1968), 51 (1), 38/42
- 20 - B.C.WEBER, M.J.GARRETT, F.A.MAUER et A.SCHWARTZ, J.Am.Ceram.Soc. (1956), 39 (6), 197/207
- 21 - G.PLOETZ, A.T.MUCCIAROSSO, L.M.OSIKA et W.R.JAVOBY, J.Am.Ceram.Soc. (1960), 43 (3), 154/159
- 22 - N.E.KIND et L.T.KOSHUR, Ogneupory (1966), 31 (10), 55/58
- 23 - J.LEFEVRE, Thèse - Ann.Chim. (1963), 8, 117/149
- 24 - W.GORDY et J.THOMAS, J.Chem.Physics, (1956), 24, 439
- 25 - J.A.DAVTYAN, V.B.GLUCHKOVA et E.K.KELER, Izv.Akad.Nauk.SSSR.Neorg.Mater, (1966), 2, (5), 890
- 26 - M.PEREZ Y JORBA, R.COLLONGUES et J.LEFEVRE, C.R.Acad.Sci. (1959), 249, 1237
- 27 - J.LEFEVRE, R.COLLONGUES et M.PEREZ Y JORBA, C.R.Acad.Sci. (1959), 249, 2329/31
- 28 - R.COLLONGUES, M.PEREZ Y JORBA et J.LEFEVRE, Bull.Soc.Chim.Fr. (1961), 70/74.
- 29 - M.PEREZ Y JORBA, Thèse - Annal.Chim. (1962), 7 (7-8), 479/511
- 30 - O.RUFF, Z. Anorg.Chem. (1913), 82, 373
- 31 - O.RUFF et G.LAUSCHKE, Z.Anorg.Chem. (1916), 97, 73
- 32 - E.TIEDE et E.BIRNBRAUER, Z.Anorg.Chem. (1914), 87, 129
- 33 - F.HENNING et E.LAX, Naturwissenschaften (1925), 13, 661
- 34 - P.CLAUSING, Z.Anorg.Chem. (1932), 204, 33

- 35 - C.E.CURTIS, L.M.DONEY et J.R.JOHNSON, J.Am.Ceram.Soc. (1954), 37, 458.
- 36 - W.A.LAMBERTSON et G.LEWIS, J.of the Electrochimical Soc. (1959), 196, 124.
- 37 - S.J.SCHNEIDER, Nat.Bur.Std.Monog. (1963), 68.
- 38 - R.S.ROTH, J.Research Nat.Bur.Std., (1956), 56, 17/25.
- 39 - Tables Internationales de Cristallographie (1952), 1.
- 40 - L.H.AHRENS, Heochem.Cosmochim.Acta. (1952), 2, 155.
- 41 - J.LEFEVRE, R.COLLONGUES et M.PEREZ Y JORBA, C.R.Acad.Sci. (1959), 249, 2329.
- 42 - R.COLLONGUES, Ann.Chim. (1963), 8, 395/408.
- 43 - R.COLLONGUES, Silicates Industriels (1966), 31, 399/310
- 44 - R.COLLONGUES, F.QUEYROUX, M.PEREZ Y JORBA et J.C.GILLES, Colloque de Bordeaux (1964) : "Composés oxygénés des éléments de transition".
- 45 - R.COLLONGUES, Ind.Chim.Belge. (1967), 32, (11), 1219/1223.
- 46 - M.PEREZ Y JORBA, R.COLLONGUES et J.LEFEVRE, C.R.Acad.Sci. (1959), 249, 1237/1239.
- 47 - R.COLLONGUES, J.LEFEVRE, M.PEREZ Y JORBA et F.QUEYROUX, Bull.Soc.Chim.Fr., (1962), 149.
- 48 - A.K.KUZNETSOV et E.K.KELER, Izv.Akad.Nauk.SSSR.Ser.Khim. (1966), 12, 2073/2079.
- 49 - FAN FU-KANG, A.K.KUZNETSOV et E.K.KELLER, Izv.Akad.Nauk.SSSR Otd.Khim. Nauk. (1963), 4, 601/610.
- 50 - id. Izv.Akad.Nauk SSSR (1962), 1141/1146.
- 51 - F.TROMBE et M.FOEX, C.R.Acad.Sci. (1951), 233, 254/256.
- 52 - F.BROWN et P.DUWEZ, J.Am.Ceram.Soc. (1955), 38, 95.
- 53 - A.B.ANDREEVA et E.K.KELER, Zh.Prikl.Khim. (1966), 39 (3), 489/498.
- 54 - A.N.LEONOV, E.K.KELER et A.B.ANDREEVA, Izv.Akad.Nauk.SSSR Neorg.Mater. (1966), 2, (6), 1047/1054
- 55 - A.K.KUZNETSOV, E.K.KELER et FAN-FU-KANG, Zh.Prikl.Khim, (1965), 38 (2)233.
- 56 - J.LEFEVRE, M.PEREZ Y JORBA et R.COLLONGUES, Bull.Soc.Chim.Fr. (1959), 1969/1971.
- 57 - id. Bull.Soc.Chim.Fr. (1959), 1967/1968.
- 58 - FAN FU-KANG, A.K.KUZNETSOV et E.K.KELER, Izv.Akad.Nauk.SSSR, (1965), 4, 585/588.
- 59 - D.K.SMITH, J.Amer.Ceram.Soc. (1966), 49, 625/626
- 60 - V.M.GOLDSCHMIDT, F.ULRICHT et T.BARTH, Mat.Naturv.Kl. (1924), 5.
- 61 - L. PAULING, Z.Krystallogr. (1928), 69, 415
- 62 - W.C.KOEHLER et E.O.WOLLAN, Acta Cryst. (1953), 6, 741.
- 63 - MULLER-BUSCHBAUM et SCHNERING, Z.Anorg.Allgem.Chem. (1965), 340, 232.
- 64 - P.E.CARO, C.R.Acad.Sci. (1966), 262, 992.
- 65 - R.M.DOUGLASS et E.STARITZKY, Annal.Chem. (1956), 28, 552.
- 66 - DON.T.CROMER, J.Phys.Chem. (1957), 61, 753.
- 67 - LEROY-EYRING et Bo.HOLMBERG, Advan.Chem.Ser. (1963), 39, 46/57.
- 68 - W.H.ZACHARIASEN, Norsk.Geol.Tidsskr. (1926), 9, 310.
- 69 - L.PAULING et M.D.SHAPPELL, Z.Kristallogr.Mineralog.Petrog.(1930), 75, 128.
- 70 - M.FOEX et J.P.TRAVERSE, Bull.Soc.Fr.Miner.Cristall. (1966), 89, 184.

- 71 - M.FOEX et J.P.TRAVERSE, Rev.Int.Hautes Temper.et Réfract. (1966), 3, 429/453.
- 72 - M.FOEX, Bull. Soc.Fr.Minér.Crist. (1965), 88, 521/2
- 73 - F.QUEYROUX, C.R.Acad.Sci. (1965), 261, 4430.
- 74 - F.QUEYROUX, Rev.Int.Hautes Temper.et Réfract. (1965), 2, 307/312.
- 75 - JONA, SHIRANE et PEPINSKI, Phys.Rev.U.S.A. (1955), 98, 903.
- 76 - F.QUEYROUX, A.HARARI et R.COLLONGUES, Bull.Soc.Fr.Céramique (1966), 72, 37/55.
- 77 - J.P.TRAVERSE, J.COUTURES et M.FOEX, C.R.Acad.Sci. (1968), 267, 391/394.
- 78 - P.E.CARO, Sixth.Rare Earth Research Conference, Gatlinburg, Tennessee. Mai (1967).
- 79 - M.PEREZ Y JORBA, F.QUEROUX et R.COLLONGUES, Bull.Soc.Fr.Minér.Crist. (1961) 84, 401.
- 80 - DAVTIAN, GLUCHKOVA et KELER, Neorg.Mater. (1965), 1 (11), 1955/1964
- 81 - M.PEREZ Y JORBA, F.QUEYROUX et R.COLLONGUES, C.R.Acad.Sci. (1961), 253, 670/672
- 82 - D.K.SMITH et C.F.CLIN, J.Amer.Ceram.Soc. (1962), 45 (5), 249/250
- 83 - G.M.WOLTEN, J.Amer. Ceram.Soc. (1963), 46 (9), 418/422.
- 84 - B.C.WEBER, J.Amer.Ceram.Soc. (1962), 45 (12), 614
- 85 - A.REVCOLEVSCHI, J.HUBERT et R.COLLONGUES, C.R.Acad.Sci. (1969), 269, 265/9.
- 86 - R.RUH et H.J.GARRETT, J.Amer.Ceram.Soc. (1967), 50 (5), 257/261.
- 87 - R.F.DOMAGALA et D.J.Mc.PHERSON, J.Metals.Trans.A.I.M.E., 200 (1954), 238.
- 88 - J.LIVAGE et Ch.MAZIERES, C.R.Acad.Sci. (1962), 257, 914.
- 89 - A.G.BOGANOV, V.S.RUDENKO et L.P.MAKAROV, Dokl.Akad.Nauk.SSSR. (1965), 160, (5), 1065.
- 90 - P.DUWEZ, F.ODELL et F.BROWN, J.Electrochem.Soc. (1951), 98 (9), 356.
- 91 - FAN FU-KANG, KUZNETSOV et KELER, Izv.A.N.SSSR. Otd.Khim.H. (1963), 601/610
- 92 - WARTENBERG et ECKHARDT, Z.Anorg.Chem. (1937), 232, 179
- 93 - M.PEREZ Y JORBA et R.COLLONGUES, Bull.Soc.Chim.Fr. (1959), 11-12, 1967/68
- 94 - LEROY-EYRING et B.O.HOLMBERG, Advan.Chem.Per. (1963), 39, 46/57
- 95 - LEROY-EYRING et N.C.BAENZIGER, J.Appl.Phys. (1962), 33 (1), 428/433
- 96 - J.O.SAWYER, B.G.HYDE et L.EYRING, Colloque Intern.C.N.R.S., 1190/1199
- 97 - B.G.HYDE, D.J.M.BEVAN et LEROY-EYRING, Phil.Trans.Royal.Soc. (1966), 259, 583/614.
- 98 - R.L.N.SASTRY, P.N.MEHROTRA et C.N.R.RAO, J.Inorg.Nucl.Chem. (1966), 1632/1637.
- 99 - Y.WILBERT, A.DUQUESNOY et F.MARION, C.R.Acad.Sci. (1967), 264, 316/318
- 100 - Id. (1966), 263, 1539/1542.
- 101 - D.A.BURNHAM et LEROY-EYRING, J.Phys.Chem. (1968), 72, (13), 4415/24.
- 102 - FAN FU-KANG, A.K.KUZNETSOV et E.K.KELER, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim., (1965), (4), 585/588.
- 103 - V.B.GLUCHKOVA, I.A.DAVTIAN et E.K.KELER, Neorg.Mater (1965), 1 (11), 1955/1964.
- 104 - J.K.MARSH, J.Chem.Soc. (1946), 5, 15-17
- 105 - E.B.GUTH et LEROY-EYRING, J.Amer.Chem.Soc. (1954), 76, 5245.

- 106 - B.G.HYDE et LEROY-EYRING, Rare Earth Research (1965), 4, 623 (Gordon and Breach., New York.
- 107 - D.M.GRUEN, W.C.KOEHLER et J.J.KATZ, J.Am.Chem.Soc. (1951), 73, 1475/79.
- 108 - N.C.BAENZIGER, H.A.EICK, H.S.SCHULDT et LEROY-EYRING, J.Am.Chem.Soc. (1961), 83, 2219/2223.
- 109 - G.BRAUER et B.PFEIFFER, Z.Anorg.Allgem.Chem. (1965), 341, 237/243
- 110 - G.V.CHANDRASHKHAR, P.N.MEHROTRA, G.V.SUBBARAO et E.C.SUBBARAO, J.Inorg. Nucl.Chem. (1967), 1295/1301
- 111 - J.STOCKER et R.COLLONGUES, C.R.Acad.Sci. (1957), 245, 431/433
- 112 - J.LEFEVRE, R.COLLONGUES et F.LEPRINCE-RINGUET, C.R.Acad.Sci. (1961), 253, 1334/36
- 113 - M.FOEX, Bull.Soc.Chim.Fr. (1962), 137
- 114 - M.FOEX, J.Solar Energy (1965), 9, 61
- 115 - M.FOEX, Revue Intern.Hautes Temper.et Réfract., (1966), 3, 309/326
- 116 - J.INTRATER et S.HURWITT, Rev.Sci.Instruments (1961), 32, 905
- 117 - G.R.BLAIR, J.Amer.Ceram.Soc. (1960), 43 (4), 197/203
- 118 - R.C.DE VRIES et R.ROY, Am.Ceram.Soc.Bull. (1954), 33 (12), 370/72
- 119 - R.I.DOMAGALA, A.R.L.66-0230 III Research Institute, Chicago, Illinois, Novembre 1966.
- 120 - M.FOEX, C.R.Acad.Sci. (1965), 260, 6389.
- 121 - G.BOGANOV et V.S.RUDENKO, Dokl.Akad.Nauk.SSSR., (1965), 160 (5), 1065/68
- 122 - W.P.DAVEY, Phys.Rev. (1924), 23, 292
- 123 - W.H.ZACHARIASEN, Phys.Rev., (1948), 73, 1104
- 124 - L.PASSERINI, Gazz.Chim.Ital. (1930), 60, 762/76
- 125 - P.DUWEZ et F.ODELL, J.Amer.Ceram.Soc., (1950), 33, 274
- 126 - A.I.LEONOV, E.K.KELER et A.B.ANDREEVA, Ogneupory, (1966), 31 (3), 42/48
- 127 - H.WARTENBERG et W.GURR, Zeitschr.Allg.Chem. (1931), 4, 196.
- 128 - WHITFIELD, ROMAN et PALMER, J.Inorg.Nucl.Chem. (1966), 28, 2817/2825
- 129 - P.E.SELWOOD, J.Am.Chem.Soc., (1948), 70, 883
- 130 - D.M.GRUEN, J.Chem.Phys. (1953), 21, 2083



Vu et approuvé  
Montpellier le  
Le Doyen de la Faculté des Sciences  
P.DUMONTET

Vu et permis d'imprimer  
Montpellier le  
Le Recteur de l'Académie de Montpellier  
M.RICHARD





